This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

WIDENER LIBRARY
HX HE1F B

Sci 1300.5

HARVARD COLLEGE LIBRARY

BOUGHT FROM THE INCOME OF THE FUND
BEQUEATHED BY
PETER PAUL FRANCIS DEGRAND
(1787–1855)
OF BOSTON
FOR FRENCH WORKS AND PERIODICALS ON THE EXACT SCIENCES
AND ON CHEMISTRY, ASTRONOMY AND OTHER SCIENCES
APPLIED TO THE ARTS AND TO NAVIGATION

SCIENCE CENTER LIBRARY

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

RECUEIL

DES

TRAVAUX CHIMIQUES

DES

PAYS-BAS

Digitized by Google

Digitized by Google

RECUEIL

DES

TRAVAUX CHIMIQUES

DES

PAYS-BAS

PAR

MM. W. A. VAN DORP, A. P. N. FRANCHIMONT, S. HOOGEWERFF, E. MULDER et A. C. OUDEMANS Jr.

TOME IX

LEIDE
A. W. SIJTHOFF, EDITEUR
1890

Digitized by Google

Sci 1300.5

HARVARD COLLEGE
MAY 16 1917
LIBRARY

Degrand fund

3669
1-37

Digitized by Google

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

La diastase considérée comme un mélange de maltase et de dextrinase.

PAR M. H. P. WIJSMAN JR. [1]).

I.

Le but de cette recherche est de vérifier si l'action saccharifiante qu'exerce le malt sur l'amidon provient d'un seul enzyme, la diastase, ou bien s'il faut admettre l'existence de plusieurs matières, convertissant la fécule en maltose et en dextrines. J'accepte l'hypothèse de l'existence de deux enzymes dans le malt, la maltase et la dextrinase.

La première, en agissant sur la fécule, forme du maltose accompagnée d'une dextrine se colorant en violet par l'iode, qui n'est autre chose que l'érythrogranulose des différents auteurs. La seconde, dans son action sur la fécule,

1) Thèse pour obtenir le grade de docteur ès sciences (De diastase beschouwd als mengsel van maltase en dextrinase. Amsterdam 1889). Extrait fourni par l'auteur.

Digitized by Google

la transforme complètement en une dextrine qui réduit la liqueur de Fehling, ne se colore pas par l'iode, et qui correspond à la maltodextrine de la littérature.

Puis la maltase en transformant la maltodextrine, produit du maltose, et rien de plus, et la dextrinase en opérant sur l'érythrogranulose, produit une dextrine ne réduisant pas la liqueur de Fehling, ne se colorant pas par l'iode, que nous distinguerons sous le nom de leucodextrine.

Sous forme d'un petit tableau ces réactions s'exposent ainsi.

l'amidon
transformé par

la *maltase*	la *dextrinase*
devient	devient
du maltose et de l'érythrogranulose	de la maltodextrine
transformée par	transformée par
la *dextrinase*	la *maltase*
devient	devient
de la leucodextrine	du maltose

Nous donnerons l'exposé des expériences et des déductions qui ont amené à cette théorie.

La diastase a été extraite du malt pour la première fois par Payen et Persoz en 1833; ces auteurs se basaient sur la découverte de Dubrunfaut que le pouvoir saccharifiant du malt se retrouve dans un extrait aqueux de cette matière.

En précipitant ce liquide par l'alcool, ils réussirent à obtenir un principe qui put être redissout dans de l'eau sans que le pouvoir d'attaquer la fécule se perdit. Ils appellèrent cette matière diastase, et reconnurent parmi les produits de la transformation de la fécule par celle-ci deux substances, du sucre et de la dextrine. Ce sucre fut reconnu par M. O'Sullivan en 1872 comme le maltose de Dubrunfaut, décrit déjà en 1847, mais complètement oublié pen-

Digitized by Google

dant tout le temps qu'on l'avait pris pour du glucose. Nos connaissances concernant la dextrine sont beaucoup moins avancées. Jusqu'en 1876 on peut dire à grands traits qu'on avait reconnu deux dextrines parmi les produits de l'action diastatique, l'une se colorant en violet par l'iode et l'autre restant incolore sous l'influence de ce corps. Plus tard les recherches de M.M. Musculus et Gruber, de M.M. Brown, Heron et Morris, de M. Herzfeld, démontrèrent l'existence de plusieurs corps différents, réunis antérieurement sous le nom d'achroodextrine. Ces corps diffèrent principalement sur deux points. Les uns réduisent la liqueur de Fehling, faculté qui manque aux autres; quelques-uns sont transformés en maltose par une action prolongée de la diastase tandis que d'autres résistent à cette influence. On peut considérer comme bien établie, l'existence de deux dextrines au moins, restant incolores sous l'action de l'iode.

L'une d'elles ne réduit pas la liqueur de Fehling selon M.M. Bondonneau, Brown et Morris, et c'est probablement la même qui selon M.M. Musculus et Gruber résiste à l'action de la diastase.

L'autre est la maltodextrine, découverte par M. Herzfeld et étudiée depuis par M.M. Brown et Morris, qui réduit la liqueur de Fehling, et peut complètement se transformer en maltose. Il ne sera pas dit que les autres dextrines décrites dans la littérature soient toutes des mélanges et qu'il ne puisse s'en présenter encore une troisième. Il suffit de fixer l'attention sur les deux dextrines citées, dont la première sera nommée dans la suite leucodextrine, l'autre conservant le nom de maltodextrine qui lui fut donné par M. Herzfeld.

La nature des dextrines formées par l'action du malt sur la fécule dépend en premier lieu de la température. Tandisqu'à 60° et au dessous la quantité de maltose formée dépasse de beaucoup celle des dextrines, ces dernières prévalent sur la maltose à une température plus haute. A une température élevée il se forme une dextrine capable d'être saccharifiée après à une basse température par une nou-

Digitized by Google

velle portion de malt, non chauffé d'abord. La dextrine au contraire qui se forme à une basse température reste intacte quand on ajoute une nouvelle quantité de malt. Cette différence entre les deux réactions dépend d'un changement opéré dans la nature même de l'enzyme.

C'est ce qui a été démontré par M.M. Schwarzer et O'Sullivan, qui découvrirent que l'extrait de malt, chauffé une fois au dessus de 60° a perdu la faculté de former plus tard à 40° la même quantité de maltose qu'auparavant. L'industrie connaît très bien cette singulière propriété du malt. Elle distingue un pouvoir liquéfiant et un pouvoir saccharifiant dans le malt. C'est à dire, qu'elle sait que la faculté de rendre liquide un empois d'amidon se conserve encore dans le malt, à une température où la formation de maltose a été réduite considérablement.

On trouve dans la littérature technique l'hypothèse que ces deux réactions dépendent de l'influence de deux enzymes différents. Enoncée d'abord en termes vagues par M. Märcker en 1877, M. Dubrunfaut précisa la théorie et ce fut surtout M. Cuisinier qui donna à ces deux enzymes les noms de maltase et de dextrinase.

Selon lui la dextrinase transformerait l'amidon en dextrine, qui serait à son tour transformée en maltose par l'action de la maltase. La maltase serait sans action sur l'amidon.

Les expériences que nous allons décrire, en approuvant l'hypothèse des deux enzymes, ne sont pas d'accord avec les vues de M. Cuisinier quant au mode de réaction. Au contraire elles font connaître le procès diastatique comme composé de quatre réactions diverses. D'abord il y a la décomposition directe de l'amidon par les deux enzymes. Puis chacune d'elles peut agir sur les produits de l'autre.

Digitized by Google

II.

La diastase employée avait été préparée en précipitant un extrait de malt dans l'alcool à 20 % par l'alcool à 97 %. Le précipité fractionné donna cinq produits divers, qui pouvaient être purifiés par une nouvelle extraction, suivie d'une nouvelle précipitation.

La méthode qui conduisait à reconnaître dans ces produits divers un mélange de deux enzymes en proportions inégales, consiste en une séparation partielle au moyen de la diffusion dans une masse gélatineuse. Quand on dissout dans une solution de gélatine à 7 % un peu d'amidon, rendu soluble par l'action de l'acide chlorhydrique à 7.5 % selon la méthode de M. Lintner, il en résulte une solution qui en se refroidissant, se prend en une masse solide, translucide, se colorant en bleu foncé sous l'influence d'une solution étendue d'iode. Le microscope nous montre dans cette gélatine la plus grande partie de l'amidon contractée en de petits globules, qui correspondent pour cette matière colloïdale aux formes cristallines que prendrait le précipité d'une matière cristalloïde. Lorsqu'on dépose une petite quantité de diastase sur cette gélatine, étalée en couche mince dans une boite en verre, l'enzyme, en diffusant à travers la gélatine opérera la transformation de l'amidon. Or, l'amidon ne pouvant pas diffuser à son tour, étant colloïdal, et précipité pour la plus grande partie, cette transformation indiquera le lieu même où se trouve l'enzyme.

Comme une très petite quantité d'enzyme suffit pour attaquer une grande quantité d'amidon, la concentration de l'enzyme à l'extrême distance, atteinte pendant sa diffusion à un moment donné, suffira pour y transformer tout l'amidon. C'est à dire, que l'endroit circulaire où la diastase en diffusant a changé l'amidon en dextrine ou en maltose sera délimité par une ligne précise et nette. L'aspect, offert par une substance quelconque, une matière colorante par exemple,

Digitized by Google

qui ne cause pas d'action chimique pendant sa diffusion, diffère totalement de celui qui est causé par les enzymes.

Supposons maintenant une couche mince de gélatine, additionnée d'amidon, sur laquelle une petite quantité de diastase aura produit son effet pendant un ou deux jours, et versons dessus une solution d'iode. La gélatine prendra une couleur bleu foncé. Le champ de diffusion de la diastase au contraire se présentera comme un cercle incolore, entouré d'un anneau de couleur violette. L'explication de ce phénomène est la suivante.

Les deux enzymes qu'on suppose présentes dans la diastase ont diffusé avec une vitesse différente dépendant de leur concentration relative. L'anneau se colorant en violet par l'iode indique la distance où l'une des deux enzymes, la maltase, a devancé l'autre, la dextrinase. L'endroit circulaire au centre, qui ne se colore pas par l'iode, indique le lieu où les deux enzymes ont été présentes en même temps. La matière qui devient violette par l'iode est donc le produit d'action de la maltase sur l'amidon, c'est l'érythrogranulose.

Au centre au contraire on ne voit pas de réaction entre l'amidon et la dextrinase. Ici la dextrinase ne peut agir que sur de l'érythrogranulose, l'amidon ne pouvant pas être atteint par elle avant que la maltase n'ait été présente.

L'exactitude de cette interprétation exige d'être prouvée. D'abord on peut donner la preuve qu'il se trouve un corps enzymatique dans la gélatine au lieu où elle se colore en violet par l'iode, en employant la teinture de guaiac. Lorsqu'on a ajouté un peu de cette teinture à la gélatine avant qu'elle se solidifie, la couche prendra une couleur bleuâtre par l'action du peroxyde d'hydrogène, là où se trouve une des deux enzymes diastatiques. C'est la réaction bien connue de Schönbein. En appliquant ensuite l'iode on se convaincra que la réaction locale qui indique la présence d'une enzyme correspond précisément à la réaction violette qui indique la présence de l'érythrogranulose.

Puis, en détachant une petite portion de la gélatine dans

Digitized by Google

la circonférence du champ de la diffusion on rencontrera selon la théorie dans cette portion de la maltase, séparée de la dextrinase. Cette gélatine, déposée de nouveau sur la couche, permettra à la maltase qui s'y trouve de diffuser dans la gélatine à amidon. Si la théorie est juste, le champ de diffusion en ce cas, traité par la solution d'iode, sera exempt de centre incolore et prendra seulement une couleur violette. C'est le résultat que l'on obtient.

Une autre série d'expériences ont leur point de départ dans la thèse suivante. Si la diastase est un corps unique, différents agents physiques et chimiques ne peuvent que diminuer sa concentration. Au contraire si la diastase est un mélange, la concentration d'un des composants relativement à l'autre peut être augmentée en diminuant celle de la dernière.

Cela s'exprimera par un changement des dimensions des phénomènes de diffusion. Lorsqu'on poursuit l'expérience au moyen d'une diastase altérée préalablement d'une manière quelconque cette déduction prouve être juste.

D'abord, quand on s'est procuré la diastase par une précipitation fractionnée les fractions formées par l'alcool le plus fort produisent l'anneau violet le plus large. Donc la maltase est plus soluble dans l'alcool que la dextrinase.

Puis, en exposant la diastase en solution à une température plus ou moins élevée, avant de la soumettre à la diffusion on peut de plus en plus diminuer le diamètre de la réaction violette, à mesure que l'enzyme a été chauffée à une plus haute température.

C'est à dire que la maltase est plus sensible à l'influence de la chaleur que la dextrinase. En chauffant une solution du mélange, sa concentration, relative à la maltase diminuera plus tôt que celle de la dextrinase; ce qui s'exprime par la réduction de la réaction violette. On peut ainsi chercher une température qui suffise pour faire complètement disparaître la réaction violette. Cela s'explique de cette manière que les concentrations relatives de maltase et de dextrinase

Digitized by Google

dans cette solution correspondent tellement aux vitesses de diffusion spécifique des deux enzymes, que les distances parcourues en un temps donné dans la gélatine sont égales.

Lorsqu'on chauffe encore plus la solution du mélange, on peut diminuer la quantité de maltase à tel point, que la distance atteinte par la dextrinase dans la gélatine surpasse celle de la maltase. Alors le cas se présente que la dextrinase, se trouvant au contour du champ de diffusion, attaque directement l'amidon, tandisque la maltase ne trouve à changer que les produits de réaction de la dextrinase. C'est un cas que nous discuterons encore plus tard.

La température à laquelle la maltase commença dans les expériences décrites à manifester un affaiblissement, est de 55°, tandisque la dextrinase peut subir pendant une durée de dix minutes une température de 75°.

Enfin différents agents chimiques changent le phénomène de diffusion d'une manière sensible. De petites quantités d'acide attaquent la dextrinase plus fortement, que la maltase, au contraire cette dernière est plus sensible pour les alcalis.

En combinant tous ces faits, j'en conclus que la diastase extraite du malt se compose de deux enzymes diverses. Reste à discuter les produits de la réaction.

III.

Comme réactif sur la formation de la maltose j'ai eu recours aux singulières propriétés des bactéries lumineuses appliquées pour la première fois, à des recherches de cette nature par M. Beijerinck. Ces bactéries, — l'espèce employée se nomme Photobactérium phosphorescens Beijerinck, — produisent une lumière phosphorescente au moyen de l'oxydation de certaines matières nutritives. Or quand on divise, selon les méthodes bien connues de la bactério-

Digitized by Google

logie, une assez grande quantité de ces bactéries dans une solution propre à leur nutrition, additionnée de gélatine, on peut étaler cette solution en couche mince sur le fond d'une boite en verre, où elle se solidifie.

Pour plus de détails nous renvoyons le lecteur à l'original. Ce procédé a pour effet que les milliers de bactéries, dispersées également dans la gélatine commencent chacune à former une petite colonie, presque invisible à l'oeil nu, mais répandant une lumière assez forte.

La masse gélatineuse se présente alors comme une couche également lumineuse, phosphorescente d'une lumière bleuâtre. Mais ce spectacle n'est pas de longue durée. Au bout de quelques jours toute la matière oxydable dans la gélatine se trouve oxydée et la lumière ne tarde pas à s'évanouir, quoique les bactéries soient encore en pleine vigueur.

Une couche gélatineuse dans cet état se prête à rechercher quelles substances sont aptes à occasionner la production de la lumière par les bactéries. De petites quantités de diverses matières, déposées sur la gélatine, donneront lieu à une diffusion circulaire; et lorsque ces matières peuvent être oxydées par les bactéries, ces champs de diffusion se présenteront comme des disques lumineuses. Bornons nous au maltose. Une seule goutte d'une solution très diluée de maltose, déposée sur la couche gélatineuse, forme un disque de lumière qui peut durer plusieurs heures. La sensibilité de cette réaction atteint celle de l'analyse spectrale.

Supposons maintenant qu'on ait additionné d'une petite quantité d'amidon soluble la gélatine où seront cultivées les bactéries lumineuses, avant d'y semer celles-ci. Cette matière ne peut servir de source de lumière; les bactéries la laissent intacte. Déposons sur la gélatine au moment où la lumière commence à s'éteindre une petite quantité de diastase. Il se forme un champ de diffusion, dont les dimensions peuvent être marquées au moyen d'une solution d'iode. On

Digitized by Google

aperçoit alors un phénomène lumineux coïncidant avec la réaction par l'iode. Ce phénomène consiste en un anneau lumineux d'une certaine largeur, se répandant aux deux côtés de l'extrême contour même du champ de diffusion. C'est là le lieu où la maltase décompose l'amidon avec formation d'érythrogranulose. Donc ce procès est accompagné d'une formation de maltose et l'on peut résumer ainsi: la maltase décompose l'amidon en maltase et en érythrogranulose. Plus près du centre, on rencontre le disque qui ne se colore pas par l'iode. C'est là que l'érythrogranulose est attaquée par la dextrinase. Aucun phénomène lumineux n'accuse ici la formation du maltose; donc on peut conclure que la transformation de l'érythrogranulose en leucodextrine n'est pas accompagnée d'une formation de maltose.

Appliquons maintenant sur cette même gélatine une diastase, chauffée préalablement en solution à une température de 70° pendant dix minutes, et précipitée ensuite. Dans cette diastase la plupart de la maltase se trouve détruite, et au contour de son champ de diffusion se présentera la dextrinase, tandisque la petite portion de maltase, demeurée intacte, restera au centre. Déposée sur une gélatine à bactéries lumineuses on remarque que le contour du champ de diffusion reste exempt de lumière. Or comme la dextrinase transforme ici l'amidon en une dextrine qui ne se colore pas par l'iode il ne se produit pas simultanément de maltose. La dextrine en question n'est autre que la maltodextrine de M.M. Brown et Morris et de M. Herzfeld, vu que ces auteurs préparent leur produit à de hautes températures où la maltase est en grande partie rendue inactive. Au centre du champ de diffusion au contraire, on aperçoit un disque lumineux de contour diffus, dû à la présence de la maltase, d'où l'on peut conclure que la maltodextrine se transforme en maltose sous l'action de la maltase.

On tire cette même conclusion d'une autre expérience où l'on a fait diffuser en même temps deux diastases, l'une chauf-

Digitized by Google

fée et l'autre non chauffée d'abord, de manière que les deux champs de diffusion se coupent en partie. Le premier de ces deux champs présentera donc au contour de la dextrinase, l'autre au contraire de la maltase. La surface commune à tous les deux aura une forme lenticulaire; elle est cernée par deux arcs de cercle. Sur l'un d'eux aura lieu la transformation de l'érythrogranulose par la dextrinase, sur l'autre la transformation de la maltodextrine par la maltase. Conformément à la théorie c'est seulement cette dernière ligne qui se traduit par un phénomène lumineux. Au contraire en appliquant l'iode on n'aperçoit que l'arc opposé qui sépare le champ violet de l'érythrogranulose de la surface lenticulaire qui reste incolore par l'iode.

Comme il est possible de transformer presque la totalité de l'amidon en maltose, il ne reste qu'à supposer que la transformation d'amidon en maltodextrine est complète, qu'il ne résulte pas d'autres produits en même temps, et puis que cette maltodextrine peut totalement se transformer par la maltase en maltose. Au fait, aussitôt que la maltase a produit son effet sur l'amidon avant la dextrinase, il faut qu'il reste une certaine quantité de leucodextrine qui échappe à la saccharification.

La théorie dont nous avons donné l'exposé trouve une affirmation importante par une revue des controverses qu'on trouve dans la littérature, concernant la question si une dextrine qui ne se colore pas par l'iode peut subir une saccharification nouvelle. On conçoit d'abord que cette question se réduit à cette autre, si les auteurs ont opéré avec la maltodextrine ou bien avec la leucodextrine. Or cette dernière résulte principalement de l'action du malt sur l'amidon à basse température, tandisque la maltodextrine se forme à une haute température, où la maltase est pour la plus grande partie rendue inactive. Donc on peut s'attendre à trouver que tous les auteurs qui déclarent l'achroodextrine capable d'une saccharification nouvelle, l'ont préparée à une température au moins au dessus de 60° C. Au contraire

Digitized by Google

tous ceux qui ont trouvé que le malt laisse l'achroodextrine intacte, l'auront préparée à une température plus basse. C'est ce qui est parfaitement confirmé par un examen attentif des divers traités sur ce sujet. De plus, une expérience directe se trouva tout à fait d'accord avec cette déduction. Une achroodextrine préparée à basse température résistait complètement à l'influence du malt, une achroodextrine préparée à 70°—75° subissait la saccharification.

Le dernier chapitre traite de la localisation des deux enzymes dans le grain d'orge. Comme ce chapitre est de nature purement botanique, ce n'est pas ici le lieu d'en donner un exposé détaillé. La méthode de réaction employée peut se transformer en un procédé microchimique qui permet de démontrer que la maltase se trouve déjà dans le grain non germé et ici seulement dans l'endosperme, qui occupe la partie centrale du grain, tandis que la dextrinase se présente pendant la germination dans les couches extérieures du grain et dans une partie du germe.

Cette observation permet de se procurer de la maltase pure en préparant l'enzyme de l'orge perlé, c'est à dire d'une orge qui a été dépouillée de ses couches extérieures avant d'être mise en vente. On évite ainsi les quantités de dextrinase provenant des grains qui sont devenus trop mûrs avant la récolte. En vérité on peut se procurer ainsi une maltase qui, en diffusant sur la gélatine à amidon, donne un champ de diffusion violet par l'iode sans trace de disque blanc au centre. C'est au moyen de cette maltase que l'érythrogranulose a pu être préparée en substance. Une solution d'amidon additionnée de maltase prend avec l'iode une couleur violette, et même après quinze jours cette réaction s'arrête là; il ne se forme pas de dextrine qui resterait incolore par l'iode. Dans cette solution on peut, après évaporation et filtration, précipiter l'érythrogranulose par l'alcool et par l'évaporation de la solution alcoolique se procurer le maltose formé en de beaux cristaux blancs.

La première précipitation suffit à séparer complètement

Digitized by Google

l'érythrogranulose, de manière que le maltose obtenu ne se colore nullement par l'iode. Une ou deux précipitations réitérées suffisent pour rendre l'érythrogranulose exempte de maltose, c'est à dire de la dépouiller de tout pouvoir réducteur envers la liqueur de Fehling. L'érythrogranulose ainsi préparée est une poudre blanche se dissolvant facilement dans l'eau froide et ne se séparant pas lorsqu'on fait geler la solution, deux points qui la distinguent totalement de l'amylodextrine de M. Nägeli.

L'érythrogranulose se colore en violet par l'iode; pourtant lorsqu'il y a excès d'iode la couleur tend plus vers le rouge, et cette même teinte rougeâtre se montre lorsqu'une petite quantité d'érythrogranulose est additionnée d'un excès d'une des deux dextrines qui ne se colorent pas par l'iode.

Je considère donc toutes les érythrodextrines décrites dans la littérature comme des achroodextrines impures, contenant une trace d'érythrogranulose. Tout cela concerne seulement les produits de l'action du malt, ceux de l'action des acides restant hors de discussion.

Delft, Janvier 1890.

Laboratoire de bactériologie de la Fabrique neerlandaise de levure et d'alcool.

Digitized by Google

EXTRAITS.

Sur le poids spécifique des mélanges isomorphes,

PAR M. J. W. RETGERS [1]).

INTRODUCTION.

Ce n'est que dans ces derniers temps qu'on a commencé à étudier les propriétés physiques des mélanges isomorphes, surtout l'indice de réfraction, l'angle des axes optiques, l'angle d'extinction etc.

Dans les recherches de ce genre il faut avoir à sa disposition un certain nombre de mélanges isomorphes composés de deux substances et différant quant à la quantité des parties constituantes par des intervalles sensiblement égaux. Il faut, par exemple, quand on se borne à l'étude des sels isomorphes tels que le sulfate ferreux et le sulfate cuivrique, qu'on ait une série de produits, différant autant que possible d'un nombre à peu près égal de centièmes (± 10, 20, 30 p.c. etc) d'une des parties constituantes.

Ce but n'est pas facilemcnt à atteindre en faisant cristal-

1) Thèse pour obtenir le grade de docteur ès sciences à l'Université de Leipzig W. ENGELMANN. 1888. Zeitschrift für physikalische Chemie, III. p. 497 et suiv.

Digitized by Google

liser la solution d'un mélange synthétique des sels à étudier, et en suivant la méthode usitée, d'après laquelle on analyse le sel après en avoir déterminé les propriétés physiques, on court le risque de beaucoup de travail superflu.

Il est donc désirable d'avoir une méthode, permettant de trier sans trop de peine les mélanges isomorphes qu'on a préparés et de les classer suivant les différences d'une des constantes physiques; en d'autres termes il nous faut un moyen pour fractionner les corps solides qu'on va examiner, de même qu'on fractionne les mélanges des corps liquides volatils par la distillation.

Cette méthode a été trouvée en effet; elle consiste dans la séparation d'un mélange des corps solides en le transportant dans un liquide plus dense et en y ajoutant successivement un autre liquide d'une moindre densité, jusqu'à ce qu'une partie de la matière surnage, tandis que le reste coule à fond.

J'ai déjà décrit dans ce Recueil [1]) cette méthode telle qu'elle a servi à M. Retgers dans la détermination du poids spécifique de quelques sels inorganiques et il est donc superflu d'y revenir.

Mais il est à remarquer, qu'elle permet en même temps de chercher la loi qui régit la variation d'une des propriétés les plus importantes des corps isomorphes, la densité, d'après la composition chimique. On est en droit de s'étonner qu'en général, l'on ait beaucoup trop négligé la détermination du poids spécifique dans les recherches minéralogiques délicates, mais d'un autre côté on s'explique aisément ce fait en considérant que les méthodes employées étaient défectives et que les discordances des résultats obtenus n'étaient pas propres à inspirer beaucoup de confiance en la valeur de la connaissance de la densité. Ce n'est qu'après la découverte de la méthode de M.M. Thoulet et Goldschmidt, qu'on a

1) Tome VIII p. 340 et p. 391.

Digitized by Google

commencé à se servir de prédilection de la densité dans les recherches minéralogiques et pétrographiques. Il n'en est pas de même dans les recherches chimiques; et on trouve l'explication de ce fait dans les divergences entre les chiffres donnés par divers chimistes pour la densité d'un sel, divergences peu propres à inspirer de la confiance quant à la justesse des résultats obtenus. Cependant M. Retgers a démontré [1]) que le désaccord signalé n'est pas dû aux défauts des méthodes pour déterminer le poids spécifique mais plutôt à l'impureté et à la non-homogénéité des matières employées. Il a en même temps indiqué le moyen de parvenir à une précision plus satisfaisante.

Dans ses recherches sur les rapports entre le poids spécifique et la composition chimique des mélanges isomorphes il a préféré l'emploi de sels préparés artificiellement à celui des minéraux empruntés à la nature, parce qu'on est en état, en prenant des précautions particulières, de se procurer les sels mélangés à l'état pur et en proportion très différente des composés constituants.

Pour que les mélanges isomorphes salins puissent servir à la recherche de la connexion entre la densité et la composition chimique, il faut qu'ils satisfassent aux conditions suivantes.

1°. Pureté et homogénéité parfaite au point de vue chimique et physique.

2°. Une différence sensible entre les poids spécifiques des deux sels constituants.

3°. Une densité du plus lourd des deux sels inférieure à celle de l'iodure de méthylène pur.

4°. La possibilité de déterminer la composition du mélange par une méthode d'analyse très simple et très précise en même temps. Toute complication dans la méthode d'analyse (précipitation, filtration, calcination etc.) doit être évitée.

---

1) Ce Recueil Tome VIII, p. 340 et 391.

Digitized by Google

Quant à la manière d'exprimer la connexion de la densité et la composition des matières examinées l'auteur s'est décidé pour des raisons spéciales à indiquer la première par le volume spécifique et la dernière par le poids en centièmes.

En passant sous silence les détails communiqués par l'auteur sur les précautions à prendre dans la préparation des sels à examiner et sur la manière d'opérer, nous communiquerons les résultats auxquels il est parvenu.

Série isomorphe K_2SO_4, $(NH_4)_2$ SO_4.

Analyse par la calcination du sel pur.

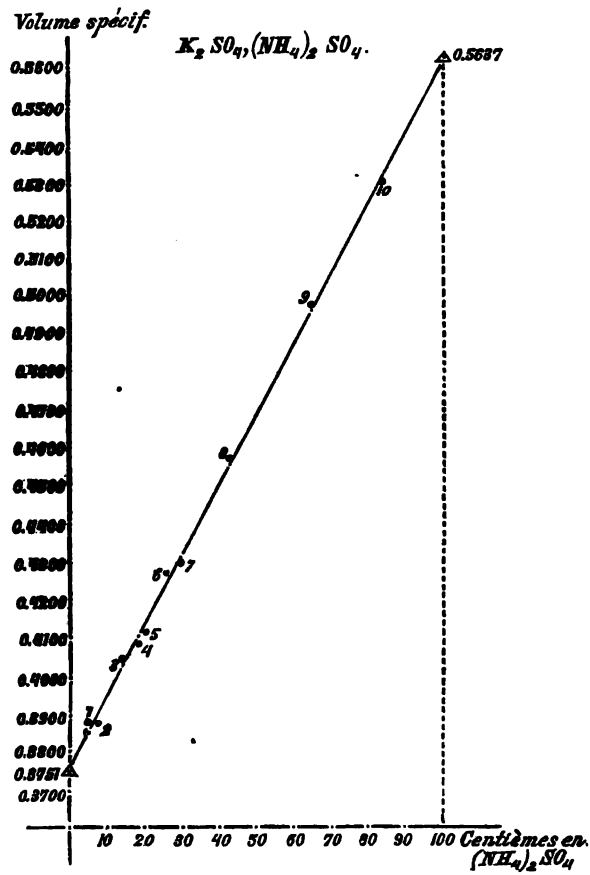
P. S. de $K_2SO_4 = 2.666$. (Vol. spéc. $= 0.3751$);
P. S. de $(NH_4)_2$ $SO_4 = 1.774$ (Vol. sp. $= 0.5637$).

N°.	Composition en centièmes de $(NH_4)_2SO_4$.	P. S. calculé.	P. S. trouvé.	Différence.	Vol. spéc. calculé.	Vol. spéc. trouvé.	Différence.
1	5.45	2.594	2.574	— 0.020	0.3855	0.3885	+ 0.0030
2	8.33	2.560	2.578	+ 0.018	0.3906	0.3879	— 0.0027
3	15.03	2.477	2.474	— 0.003	0.4037	0.4042	+ 0.0005
4	18.45	2.440	2.451	+ 0.011	0.4098	0.4080	— 0.0018
5	20.55	2.417	2.432	+ 0.015	0.4138	0.4112	— 0.0026
6	26.47	2.353	2.342	— 0.011	0.4250	0.4270	+ 0.0020
7	29.30	2.322	2.323	+ 0.001	0.4307	0.4305	— 0.0002
8	42.67	2.195	2.187	— 0.008	0.4556	0.4572	+ 0.0016
9	65.35	2.005	2.004	— 0.001	0.4988	0.4990	+ 0.0002
10	83.37	1.878	1.883	+ 0.005	0.5324	0.5311	— 0.0013

En partant de ces chiffres on obtient la construction graphique suivante, dans laquelle on a pris pour ordonnées les volumes spécifiques et pour abscisses les centièmes en $(NH_4)_2$ SO_4. Elle démontre clairement que la loi suivant laquelle le volume spécifique dépend de la composition chimique s'exprime par une ligne droite et que par conséquent

Digitized by Google

il y a proportionnalité entre les deux propriétés des sels examinés.



Série isomorphe Alun potassique. Alun thalleux.

La préparation de cristaux irréprochables contenant les deux composés en proportion variable est beaucoup plus facile que celle des mélanges isomorphes des sulfates potassique et ammonique; il n'y a pas de difficulté sérieuse à obtenir des octaèdres purs et limpides pesant 50 à 100

Digitized by Google

milligrammes. Puisque les deux aluns ne diffèrent pas beaucoup quant à leur solubilité dans l'eau, la préparation de mélanges isomorphes se fait aisément par la synthèse de volumes variables d'une solution saturée des deux sels doubles constituants. Pour le cas en question le triage des cristaux, si important dans l'examen des mélanges isomorphes des sulfates potassique et ammonique peut être omis.

L'analyse des composés obtenus fut effectuée par la détermination de l'eau de cristallisation; cette méthode se base sur la différence assez considérable entre les quantités d'eau contenues dans les deux aluns purs. En effet l'alun thalleux contient 33.80 p. c., l'alun potassique 45.55 p. c. d'eau. Les poids spécifiques des deux sels doubles diffèrent de même très notablement, celui de l'alun thalleux étant = 2.318 et celui de l'alun potassique = 1.752.

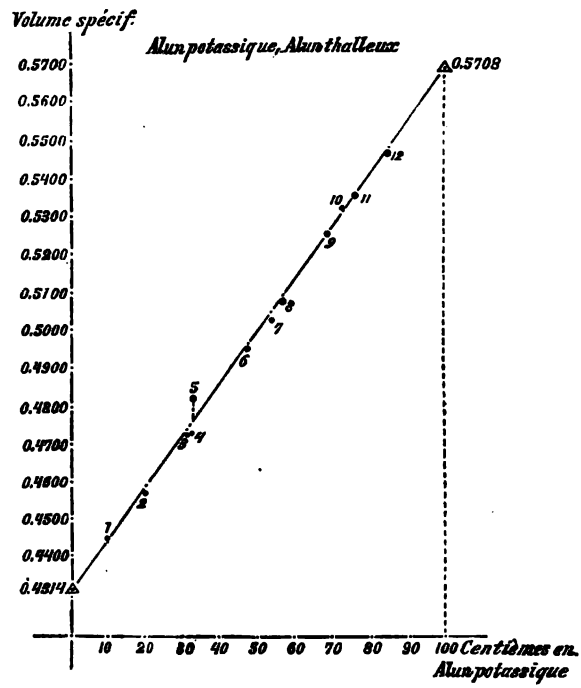
Il y a deux circonstances, dans le cas en question, qui ont une influence favorable sur l'exactitude de l'analyse, savoir: 1° la possibilité d'obtenir des portions relativement considérables de matière pure et 2° le manque d'hygroscopicité du résidu calciné.

Les résultats des expériences sont exposés dans le tableau suivant.

N°.	Composition en centièmes. d'alun potassique.	P. S. calculé.	P. S. trouvé.	Différence,	Vol. spéc. calculé.	Vol. spéc. trouvé.	Différence.
1	9.62	2.248	2.246	— 0.002	0.4448	0.4452	+ 0.0004
2	19.32	2.182	2.190	+ 0.008	0.4583	0.4566	— 0.0017
3	31.15	2.106	2.110	+ 0,004	0.4748	0.4739	— 0.0009
4	30.98	2.105	2.109	+ 0.004	0.4751	0.4742	— 0.0009
5	33.70	2.090	2.070	— 0.020	0.4785	0.4831	+ 0.0046
6	47.13	2.012	2.015	+ 0.003	0.4970	0.4963	— 0.0007
7	53.86	1.975	1.985	+ 0.010	0.5063	0.5038	— 0.0025
8	56.16	1.962	1.966	+ 0.004	0.5097	0.5086	— 0.0011
2	68.43	1.898	1.898	0	0.5269	0.5269	0
10	72.42	1.878	1.877	— 0.001	0.5325	0.5328	+ 0.0003
11	75.18	1.864	1.864	0	0.5365	0,5365	0
12	84.54	1.820	1.821	+ 0.001	0.5494	0.5491	— 0.0003

Digitized by Google

La construction graphique de ces résultats est donnée dans la figure suivante, où les centièmes en alun potassiqne sont représentés par les abscisses et les volumes spécifiques correspondants par les ordonnées.



En omettant l'expérience n°. 5, où l'on a évidemment commis une erreur, l'on voit que tous les résultats obtenus concourent à démontrer la proportionnalité entre le volume spécifique et la composition chimique des mélanges isomorphes d'alun thalleux et d'alun potassique.

Série isodimorphe $MgSO_4 + 7\,aq\,.\,FeSO_4 + 7\,H_2O$.

Après que les recherches, dont nous venons d'exposer les résultats, eussent prouvé la proportionnalité entre la com-

Digitized by Google

position chimique et le poids spécifique, M. Retgers désira appliquer la loi trouvée à l'étude d'un cas d'isodimorphie. A cet effet il choisit le sulfate magnésique et le sulfate ferreux dont le premier cristallise dans le système rhombique et le second dans le système monoclinique. Il est vrai que la différence des poids spécifiques de ces deux sels n'est pas très considérable (1.898 — 1.677 = 0.221) mais par contre les mélanges isomorphes offrent l'avantage qu'ils s'obtiennent aisément sous la forme de cristaux très purs d'un poids de 50—100 milligr. et qu'on peut y déterminer une des parties constituantes, le sulfate ferreux par le titrage en employant une solution diluée de permanganate potassique.

Les cristaux contenant les deux sels sont rhombiques quand le sulfate magnésique y paraît en majeure partie et monocliniques quand la teneur en sulfate ferreux est prépondérante.

L'existence de ces deux sortes de cristaux n'est pas nécessairement liée à l'existence de l'isodimorphie; en effet les adversaires de la théorie de l'isodimorphie admettent que les cristaux mixtes sont des mélanges d'individus cristallins composés de sulfate ferreux et de sulfate magnésique et que la forme cristalline du complexe dépend de la proportion des deux parties constituantes paraissant dans le mélange. Les défenseurs de la théorie indiquée au contraire admettent pour chaque sel une modification stable et une autre instable.

Selon l'auteur la probabilité de cette dernière hypothèse repose sur le fait qu'on a pu obtenir artificiellement la modification monoclinique du sulfate magnésique et que la nature nous fournit dans la tauriscite la modification rhombique du sulfate ferreux; mais la preuve directe, que le sulfate ferreux monoclinique ne fait pas partie des cristaux mixtes rhombiques n'a pas été donnée jusqu'ici. Or l'auteur a essayé d'élucider la question par la détermation du poids spécifique des mélanges isomorphes en partant du raisonnement sui-

Digitized by Google

vant. Si les cristaux mixtes ne sont que des mélanges de sulfate magnésique rhombique et de sulfate ferreux monoclinique, on devra trouver une proportionnalité rigoureuse entre le poids spécifique et la composition chimique dans la série entière des cristaux mixtes. — Si, au contraire, l'isodimorphie existe, la proportionnalité indiquée ne se montrera pas, puisque les deux modifications cristallines du même sel n'auront pas le même poids spécifique.

Remarquons au sujet des deux sels en question qu'on ne réussit pas, comme l'a déjà constaté M. Rammelsberg [1]), à obtenir une série complête de cristaux mixtes. Le chimiste allemand nommé ne pouvait obtenir des cristaux rhombiques, contenant plus de sulfate ferreux, que 1 mol. sur 3 mol. de sulfate magnésique; il lui était, au contraire, possible de préparer des cristaux monocliniques contenant un nombre égal de molécules des deux sels. Il y a donc suivant M. Rammelsberg une lacune dans la série des mélanges isomorphes, limités par des quantités de sulfate magnésique allant de 50 à 75 centièmes exprimés en molécules.

On pourrait peut-être incliner à alléguer ce fait comme un argument contre l'existence de l'isodimorphie directe des deux sels; l'auteur ne l'accepte pas comme telle et fixe l'attention sur le fait que deux sels éminemment isomorphes comme les dihydrophosphates potassique et ammoniques offrent la même particularité que les deux sulfates en question.

Afin que les cristaux à examiner montrassent des divergences assez saisibles quant à leur composition, les divers produits obtenus par synthèse furent triés approximativement par un fractionnement dans l'iodure de méthylène.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau sui-

---

1) Kristallographische Chemie. I. 434.

Digitized by Google

vant (la température pendant la détermination du p. s. variait de 19°—21° C.):

N°.	Poids spéc. déterminé.	Poids du cristal en milligrammes.	Teneur en $FeSO_4 + 7aq$ exprimée en milligrammes.	Composition en centièmes de	
				sulfate magnésique.	sulfate ferreux.
			Cristaux monocliniques.		
1	1.884	152.7	141.7	5.72	94.28
2	1.867	97.9	84.2	13.99	86.01
3	1.860	251.8	211.1	16.16	83.84
4	1.847	234.8	185.3	21.08	78.92
5	1.842	277.1	216.4	21.94	78.06
6	1.827	67.4	46.4	31.16	68.84
7	1.821	108.8	72.4	33.45	66.55
8	1.807	129.7	76.5	41.02	58.98
9	1.799	266.6	151.4	43.21	56.79
10	1.782	62.7	28.8	54.07	45.93
			Cristaux rhombiques.		
11	1.711	63.9	12.0	81.22	18.78
12	1.697	132.6	15.7	88.16	11.84
13	1.687	142.2	8.3	94.16	5.84

En prenant pour le p. s. du sulfate magnésique rhombique le chiffre 1.677 et pour celui du sulfate ferreux monoclinique le chiffre 1.898 et en calculant les p. s. des cristaux mixtes d'après la composition trouvée, on voit que les valeurs calculées diffèrent considérablement des valeurs trouvées et que presque tous les cristaux monocliniques offrent des différences positives, tandisque pour les cristaux rhombiques ces différences sont négatives.

Or si l'on prend en considération que l'étude de cette série isomorphe admet une exactitude très satisfaisante dans la détermination des données nécessaires, on arrive naturellement à la conjecture que l'on n'a pas affaire ici à un mélange directement isomorphe des deux sulfates, mais que les deux parties constituantes ont toutes les deux un p. s. différent dans leurs modifications rhombique et monoclinique.

Digitized by Google

Une détermination directe du p. s. des deux modifications labiles peut seule prouver rigoureusement la justesse de cette dernière supposition. M. Retgers a essayé d'obtenir ces formes instables par la cristallisation d'une solution sursaturée, mais il n'y a pas réussi. Il a en outre renoncé à vouer son temps à des expériences prolongées sur ce sujet, puisque les cristaux représentant la forme instable, se troublent bientôt, d'après les données à se sujet, quand on les sépare de leur solution.

C'est pourquoi il a tâché de résoudre le problème d'une autre manière, c'est à dire, en déduisant par le calcul le poids spécifique du sulfate magnésique monoclinique du poids spécifique trouvé pour le sulfate mixte monoclinique riche en magnésie et en agissant de la même manière pour trouver le p. s. du sulfate ferreux rhombique. Si l'on calcule de nouveau les p. s. des cristaux mixtes examinés à l'aide des nombres trouvés pour le p. s. des modifications instables des deux sulfates simples et si les chiffres trouvés et calculés offrent une concordance suffisante, le problème sera résolu.

Les cristaux monocliniques les plus riches en sulfate magnésique que l'auteur pouvait obtenir en contenaient 53.5—54.9 pct. tandis que les cristaux rhombiques les plus riches en sulfate ferreux en contenaient 18.0—18.5 pct. Comme l'on voit, ces résultats ne s'accordent pas avec ceux de M. Rammelsberg (48.5 pct. comme limite du contenu en sulfate magnésique dans les cristaux monocliniques et 26.1 p. c. comme limite de la teneur en sulfate ferreux dans les cristaux rhombiques).

Les expériences très concordantes sur la composition et le poids spécifique des cristaux monocliniques contenant $\pm$ 54 p. c. de $MgSO_4 + 7H_2O$ donnaient pour résultat que les p. s. des deux modifications instables déduits par le calcul, sont les suivants:

1.875 pour le sulfate ferreux rhombique
1.691 pour le sulfate magnésique monoclinique

Digitized by Google

tandis que le p. s. du sulfate ferreux monoclinique est = 1.898 et celui du sulfate magnésique rhombique = 1.677.

On déduit de ces chiffres les valeurs suivantes pour les volumes spécifiques des deux modifications de chaque sel.

Vol. spéc.	du	sulfate	ferreux	monoclinique	(stable)	0.5269
„	„	„	„	„ rhombique	(instable)	0.5333
„	„	„	„	magnésique monoclinique	(instable)	0.5914
„	„	„	„	„ rhombique	(stable)	0.5963

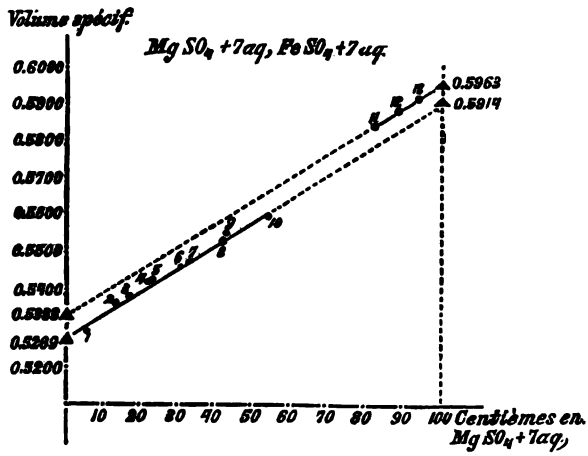
En prenant ces chiffres comme base pour le calcul du vol. spécifique des cristaux mixtes on arrive aux résultats consignés dans le tableau suivant.

N°.	Composition en centièmes de $MgSO + 7 H_2O$	P. S. trouvé.	P. S. calculé.	Différence de p. s.	Vol. spéc. trouvé.	Vol. spéc. calculé.	Différence des Vol. spéc.
			Cristaux mixtes monocliniques.				
1	5.72	1.884	1.882	+ 0.002	0.5308	0.5315	— 0.0007
2	13.99	1.867	1.870	— 0.003	0.5356	0.5346	+ 0.0010
3	16.16	1.860	1.861	— 0.001	0.5373	0.5375	+ 0.0002
4	21.08	1.847	1.850	— 0.003	0.5415	0.5405	+ 0.0010
5	21.94	1.842	1.847	— 0.005	0.5429	0.5412	+ 0.0017
6	31.16	1.827	1.828	— 0.001	0.5474	0.5470	+ 0.0004
7	33.45	1.821	1.823	— 0.002	0.5492	0.5484	+ 0.0008
8	41.02	1.807	1.807	0	0.5533	0.5533	0
9	43.21	1.799	1.802	— 0.003	0.5558	0.5548	+ 0.0010
10	54.07	1.781	1.780	+ 0.001	0.5613	0.5617	— 0.0004
			Cristaux mixtes rhombiques.				
11	81.22	1.711	1.711	0	0.5845	0.5845	0
12	88.16	1.697	1.698	— 0.001	0.5891	0.5889	+ 0.0002
13	94.16	1.687	1.687	0	0.5927	0.5927	0

La construction graphique suivante donne une image caractéristique du groupe isomorphe des sulfates magnésique et ferreux. On y voit, que les observations diverses

Digitized by Google

se divisent sur deux lignes droites distinctes et que l'isodimorphie et l'existence de la modification instable dans les cristaux mixtes sont aussi rigoureusement démontrées que possible.



La proportionnalité rigoureuse tant dans la série rhombique que dans la série monoclinique donne en même temps une troisième preuve concluante de la loi énoncée concernant la connexion du volume spécifique et de la composition chimique des mélanges isomorphes. Le cas examiné nous montre que la détermination du poids spécifique peut servir quelquefois de critérium dans quelques cas délicats d'isomorphie.

Considérations théoriques.

Quand on parcourt la littérature assez étendue concernant l'isomorphisme on s'étonne de la divergence des opinions sur les conditions à remplir pour que deux corps soient isomorphes.

En effet voici les marques distinctives de l'isomorphisme indiquées séparément par divers savants qui ont étudié le phénomène.

Digitized by Google

1°. Ressemblance de la forme cristalline.
2°. Analogie de la forme cristalline dans le même système cristallographique.
3°. Proportionnalité à peu près égale des axes dans les formes cristallines primitives.
4°. Analogie de la composition chimique.
5°. Égalité du volume moléculaire.
6°. La propriété qu'ont quelques substances de contribuer à la formation d'un corps cristallin homogène.

Quelques auteurs n'admettent l'existence de l'isomorphisme que dans le cas, où plusieurs de ces conditions soient remplies en même temps.

Dans ce dédale d'opinions contradictoires on est en droit de se demander: En quoi consiste donc l'isomorphisme?

M. Mitscherlich qui découvrit le phénomène de l'isomorphisme, releva tout d'abord les propriétés suivantes comme caractéristiques pour les substances isomorphes.

1°. Analogie de la composition chimique.
2°. Analogie de la forme cristalline.
3°. Le pouvoir de deux substances, de contribuer dans des proportions très variables à la formation de cristaux homogènes.

On a le choix de considérer ces trois conditions comme également nécessaires à l'existence de l'isomorphisme ou de donner la préférence à l'une d'entre elles.

M. Retgers en se basant sur l'isomorphisme très prononcé de l'albite et de l'anorthite, deux silicates de composition très diverse, se range parmi ceux qui n'exigent pas la coexistence des trois propriétés signalées comme marques distinctives par M. Mitscherlich.

Or, si l'on tâche de considérer une de celles-ci comme décisive et d'attribuer une valeur secondaire aux deux autres, on voit tout de suite, qu'on ne saurait se baser sur l'analogie chimique ni sur l'analogie cristallographique, puisque les composés analogues du point de vue chimique ne sont pas nécessairement isomorphes et que l'existence de l'isomor-

Digitized by Google

phisme fait de même souvent défaut dans les substances de forme cristalline analogue — tant relativement au système cristallin qu'à la grandeur des angles.

La troisième propriété a une importance beaucoup plus considérable. Rappelons ici que déjà M. Kopp envisagea le pouvoir de former des cristaux mixtes homogènes comme la marque distinctive de l'isomorphisme, et que, suivant lui, l'analogie de la composition chimique et de la forme cristalline étaient plutôt les conséquences que les conditions de l'isomorphisme. Sur ce point M. Retgers se range du côté de M. Kopp, mais il est d'avis qu'on ne saurait se fier trop exclusivement à ce caractère, puisqu'il est en défaut dans quelques cas compliqués d'isomorphisme. D'après son opinion on peut y subvenir quand, en se basant sur la propriété de former des cristaux mixtes homogènes, on prend en même temps en considération les propriétés physiques des mélanges isomorphes.

Ce sont surtout des savants français, qui dans ces derniers temps se sont occupés de l'étude des corps isomorphes. Les résultats qu'ils ont obtenus sont consignés pour la plupart dans le Bulletin de la société française de minéralogie.

L'auteur rappelle ici le travail remarquable de M. Dufet, qui a mené à la découverte importante, qu'il y a proportionnalité directe entre la composition chimique et l'indice de réfraction des mélanges isomorphes, celui de M. Wyrouboff sur la connexion entre l'angle des axes optiques dans les mélanges isomorphes et leur composition chimique enfin les recherches admirables de M. Max Schuster concernant l'angle d'extinction des feldspaths natro-calciques.

Tous ces travaux ont mené au résultat qu'il y a une connexion intime entre les propriétés physiques et la composition chimique des mélanges isomorphes, connexion qui peut être représentée graphiquement soit par une droite, soit par une ligne courbe continue. Les recherches de l'auteur sur les poids spécifiques des cristaux mixtes, dont nous

Digitized by Google

venons de donner un exposé succinct, viennent encore à l'appui de cette loi, qui, selon l'auteur, peut être énoncée par ces quelques mots :

Deux substances ne sont véritablement isomorphes que si les propriétés physiques de leurs combinaisons cristallines mixtes sont des fonctions continues de leur composition chimique.

On inclinerait peut-être à croire, que cette définition est une conséquence nécessaire de la théorie émise par M. Kopp, qui exige comme condition principale de l'isomorphisme le pouvoir de deux substances d'entrer en des proportions indéfinies dans un cristal mixte homogène. Cela serait en effet le cas si l'on avait prouvé que ce pouvoir est toujours lié nécessairement à une variation correspondante des propriétés physiques, qui peut se représenter graphiquement par une courbe continue.

Or cette preuve n'a pas été donnée. Il serait possible par exemple que deux substances puissent cristalliser ensemble en des proportions indéfinies et que cependant la représentation graphique de la variation correspondante du poids spécifique ou de l'indice de réfraction produisît une ligne à points anguleux. Tel est le cas, à ce qu'il semble, pour les dolomites relativement aux carbonates calcique et magnésique, pour les sulfures et les arséniures du nickel et du fer, pour les sulfates potassique et sodique etc. Il serait à désirer qu'on étudiât à fond ces cas subtiles d'isomorphisme; car ceux-ci contribueraient surtout à enrichir nos connaissances sur ce sujet.

Il existe encore des cas d'un autre genre où la formation de cristaux mixtes homogènes ne peut pas donner de critérium absolu pour l'existence de l'isomorphisme. On rencontre parfois des sels éminemment isomorphes, qui sont incapables de former une série continue de combinaisons mixtes. L'auteur cite par exemple les phosphates acides potassique et ammonique KH_2PO_4 et $(NH_4)\ H_2PO_4)$ qui comme

Digitized by Google

M. Retgers l'a trouvé par hasard, ne forment des mélanges isomorphes que dans les limites 9 K — 1 NH_4, 8 K — 2 NH_4 et 9 NH_4 — 1 K, 8 NH_4 — 2 K.

Ainsi selon l'opinion de l'auteur il est prudent, dans l'étude de l'isomorphisme de ne pas se borner à la faculté de former des cristaux mixtes homogènes comme marque distinctive mais de considérer comme critérium décisif la continuité dans la représentation graphique des propriétés physiques.

Ce critérium cependant n'aura qu'une valeur provisoire et il est probable que dans la suite on pourra le substituer par un autre plus précis. Peut-être arrivera t-on à admettre, comme l'a déjà énoncé M. Mallard que dans les mélanges isomorphes les propriétés physiques des parties constituantes sont additives.

En tout cas la proportionnalité des poids spécifiques semble indiquer que les cristaux mixtes sont des mélanges intimes mais purement mécaniques qui se forment sans aucune contraction ou dilatation quelconque, tandis que ces phénomènes se montrent généralement dans les mélanges de métaux (alliages) et des liquides.

A. C. O.

Sur la détermination quantitative de l'acide azoteux et des matières organiques dans les eaux potables,

PAR M. L. VAN ITALLIE [1]).

Les recherches faites par l'auteur, concernant la composition des eaux potables de la Frise (province septentrionale des Pays-Bas), ont mis à jour quelques faits qui méritent d'être mentionnés.

---

1) Archiv. der Pharmacie. T. XXVII. 1889. p. 1009.

Digitized by Google

Acide azoteux. La méthode prescrite par la société pharmaceutique des Pays-Bas pour la détermination de l'acide azoteux consiste dans le titrage par le permanganate potassique. La solution de ce composé contient une quantité du sel anhydre correspondant à 0.1 gr. d'acide oxalique dans un litre). On ajoute à 100 c. c. d'eau 5 c. c. d'acide sulfurique dilué (125) et puis la solution de permanganate jusqu'à ce que la liqueur ait pris une légère teinte rougeâtre persistant après un espace de 5 minutes.

L'auteur constata que cette méthode et celle de M.M. Feldhaus-Kubel ne donnèrent pas de résultats exacts. En effet il put se convaincre que des eaux ne contenant aucune trace d'acide azoteux semblaient accuser un contenu notable en Az_2O_3 (9.6 mgr. par litre dans une expérience). Ce sont les matières organiques qui donnent lieu à ces fautes. En effet l'eau analysée par l'auteur provenait d'un terrain tourbeux et contenait 168 mgr. de chlore. (En général les eaux de la Frise contiennent beaucoup de chlorures).

Matières organiques. Il est notoire que le permanganate de potassium est décomposé par l'acide chlorhydrique avec formation de chlore libre. C'est pourquoi la société pharmaceutique des Pays-Bas prescrit de décomposer les chlorures par le sulfate argentique avant de procéder à la détermination des matières organiques par le permanganate potassique. On a raison de s'étonner que l'ouvrage de M.M. Tiemann et Gärtner [1]) ne fasse aucune mention de l'influence nuisible des chlorures. Cependant celle-ci n'est pas à mépriser comme l'auteur pouvait s'en assurer. Une eau analysée suivant la prescription de la société pharmaceutique contenait une quantité de matières organiques, correspondant à 227.7—233.7 m. d'acide oxalique par litre. La détermination directe au moyen du permanganate, sans élimination des chlorures donna un chiffre beaucoup trop élevé pour le

1) Die chemische und mikroskopisch-bakteriologische Untersuchung des Wassers.

Digitized by Google

contenu en matières organiques. (= 297 mgr. d'acide oxalique).

A. C. O.

Une nouvelle réaction du thymol,

PAR M. L. VAN ITALLIE [1]).

Une solution de thymol (p. e. dans l'eau) additionnée de quelques gouttes de lessive de potasse se colore en beau rouge, quand on y ajoute tant d'une solution d'iode dans l'iodure de potassium que la liqueur ait pris une teinte jaunâtre et qu'on chauffe ensuite le mélange. La couleur rouge se fonce d'abord mais ne reste pas permanente. La réaction est très sensible et se produit encore dans une solution dans l'eau à $^1/_{20000}$.

Plusieurs autres phénols que l'auteur a soumis à la même épreuve, donnèrent un résultat négatif.

A. C. O.

---

1) Archiv für Pharmacie T. XXVI (1889) p. 228.

Digitized by Google

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Sur l'action de l'hypobromite de potassium sur la succinphénylamide.

PAR MM. S. HOOGEWERFF ET W. A. VAN DORP [1]).

INTRODUCTION.

Dans un mémoire précédent nous avons déjà fixé l'attention [2]) sur la grande mobilité, que montrent le chlore, le brome, le groupe hydroxyle et le groupe nitroso quand ils sont unis à l'azote. Les corps avec un tel groupement subissent souvent très-facilement une transposition moléculaire, dans laquelle l'élément ou le groupe négatif est remplacé par un élément ou un radical plus positif.

Quand on représente Cl, Br, HO ou AzO par la lettre X, on a les transformations suivantes:

1) Mémoire présenté à l'Académie Royale des Sciences à Amsterdam, dans la séance du 25 Janvier 1890.

2) Ce Recueil VIII, p. 173.

Digitized by Google

$$\begin{array}{c} -Az-X \\ | \\ =C-(C_mH_{n+1}) \end{array} \quad \text{devient} \quad \begin{array}{c} -Az-H \\ | \\ =C-(C_mH_nX) \end{array}$$

et

$$\begin{array}{c} -Az-X \\ | \\ =C-(C_mH_{n+1}) \end{array} \quad \text{devient} \quad \begin{array}{c} -Az-(C_mH_{n+1}) \\ | \\ =C-X \end{array}$$

Nous avons admis cette dernière transformation comme première phase de la réaction qui a lieu dans la solution alcaline des bromamides d'acides organiques monobasiques [1]).

Il nous parut intéressant d'étudier les bromamides d'acides polybasiques; en les soumettant à l'action de la potasse, nous espérions obtenir des migrations moléculaires pareilles à celles que nous venons de citer. La facilité, avec laquelle les amides de l'acide succinique peuvent être préparées, nous a fait examiner en premier lieu les bromamides de cet acide. Quelques expériences avec la succinamide nous ayant fait voir, qu'il ne serait pas facile de poursuivre dans ce cas la réaction dans ses différentes phases, nous avons fait agir l'hypobromite sur la succinphénylamide $C_4H_4O_2 < \begin{smallmatrix} AzH_2 \\ AzH.C_6H_5 \end{smallmatrix}$. Ce mémoire contient les résultats de cet examen; ils sont, à ce qui nous semble, en accord avec notre théorie.

Avant de décrire nos expériences, il nous semble utile de donner un aperçu des résultats obtenus.

La succinphénylamide se dissout dans une solution alcaline d'hypobromite de potassium, quand le sel et l'amide se trouvent en proportion moléculaire. En ajoutant un excès d'acide acétique au liquide, on obtient un précipité qui contient du brome. Nous n'avons pu purifier cette substance. Ses propriétés et ses réactions ne laissent cependant aucun doute que ce ne soit une bromamide, à laquelle on doit donner la formule $\begin{array}{l} CH_2-CO-AzH.C_6H_5 \\ | \\ CH_2-CO-AzHBr \end{array}$, quand on assigne

1) l. c.

Digitized by Google

à la succinphénylamide la formule $\begin{array}{l} CH_2 - CO - AzH.C_6H_5 \\ | \\ CH_2 - CO - AzH_2 \end{array}$.

On pourrait douter, si l'halogène est lié à l'azote du groupe amido ou à celui du groupe phénylamido; or l'hypobromite de potassium n'agit presque pas sur la succinanilide $C_4H_4O_2(AzH.C_6H_5)_2$ dans laquelle se trouvent deux groupes phénylamido, ce qui justifie la formule donnée dans le texte. La solubilité de la bromamide dans la potasse caustique est de même un argument en faveur du groupement AzHBr.

La bromamide mentionnée se décompose en solution alcaline d'une manière fort remarquable. En chauffant doucement le liquide elle se transforme en un corps à fonctions acides, dont la formule est $C_{10}H_{12}Az_2O_3$. L'atome halogène de la bromamide est remplacé par le groupe OH; en outre la molécule subit des transformations intramoléculaires.

Parmi les résultats que nous a donné l'examen de ce corps nous signalons les suivants. En dirigeant un courant d'acide chlorhydrique à travers sa solution alcoolique ou en y ajoutant de l'acide sulfurique on obtient un éther composé qui est facilement décomposé par les alcalis. On peut déduire de ces faits, que la substance contient probablement un groupe carboxyle [1]). Quand on chauffe l'acide avec du chlorure d'acétyle il perd les éléments d'une molécule d'eau; on obtient un dérivé neutre, que l'on peut cristalliser sans décomposition dans de l'eau; les acides dilués ne le décomposent pas non plus; par l'action des alcalis l'acide est régénéré. En fondant celui-ci avec de la potasse solide il se

1) On croyait encore il n'y a pas bien longtemps qu'une substance à fonctions acides contient un groupe carboxyle, quand on peut la transformer en éther en dirigeant un courant d'acide chlorhydrique à travers sa solution alcoolique. Dans les derniers temps on a cependant reconnu, que quelques phénols peuvent donner des éthers en les traitant de la même manière (voir BAMBERGER et ALTHAUSSE, Ber. d. Deutschen Chem. Ges., **21**, p. 1900). L'éther dont nous parlons dans le texte se décompose cependant si facilement sous l'influence d'un alcali, qu'il ne peut être l'éther d'un phénol.

Digitized by Google

dégage d'abord de l'aniline, puis de l'ammoniaque. Quand on acidule la masse après que l'aniline a passé, le liquide contient de l'acide β-amidopropionique. Nous avons transformé ce corps en chloroplatinate de son éther éthylique et nous l'avons comparé au sel correspondant d'un acide β-amidopropionique, qui avait été préparé par l'action de l'ammoniaque sur l'acide β-iodopropionique.

Par l'action de l'alcali sur la bromamide succinphénylamique il se forme donc en premier lieu un acide $C_{10}H_{12}Az_2O_3$, qui est décomposé à son tour par une potasse caustique plus concentrée; un des produits de cette décomposition est l'acide β-amidopropionique. En donnant à la bromamide succinphénylamique la formule mentionnée p. 34 on pourrait admettre que la formation de l'acide amidopropionique eût lieu suivant les équations:

$$\text{I}a.\ \begin{array}{l} CH_2—CO—AzH.C_6H_5 \\ | \\ CH_2—CO—AzHBr \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} CH_2—CO—AzH.C_6H_5 \\ | \\ CH_2—AzH_2 \end{array} + CO_2 + HBr$$

$$\text{et I}b.\ \begin{array}{l} CH_2—CO—AzH.C_6H_5 \\ | \\ CH_2—AzH_2 \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} CH_2—COOH \\ | \\ CH_2—AzH_2 \end{array} + C_6H_5.AzH_2.$$

L'anilide de l'acide β-amidopropionique, qui est le produit de la première phase de la réaction, se formerait de la même manière que les amines par l'action de la potasse sur les bromamides des acides monobasiques. Cette réaction, due à M. Hoffmann [1]), a lieu suivant l'équation:

$$\text{II.}\ C_mH_n—CO—AzHBr + H_2O = C_mH_n—AzH_2 + BrH + CO_2.$$

Les réactions I*a* et II différeraient alors seulement sur ce point, que dans la première on pourrait isoler comme produit intermédiaire l'acide $C_{10}H_{12}AzO_3$, tandis qu'on n'a pas réussi à isoler des corps analogues par l'action de la potasse sur les bromamides des acides monobasiques.

Mais en admettant cette manière de formation pour l'acide β-amidopropionique, il nous semble difficile sinon impossible

1) Ber. d. Deutschen Chem. Ges., **15**, p. 762.

Digitized by Google

de déduire pour l'acide $C_{10}H_{12}Az_2O_3$ une formule, qui soit en accord avec ses propriétés. Ces difficultés disparaissent, quand on donne à la succinphénylamide la formule dissymétrique

$$\begin{array}{l} CH_2 - C < \begin{array}{l} AzH.C_6H_5 \\ AzH_2 \end{array} \\ | \qquad\quad > O \\ CH_2 - C = O \end{array}$$

. Rappelons que M. Auger [1]) a démontré l'existence de l'amide succinique dissymétrique. On n'a alors qu'à admettre que la molécule de la bromamide

$$\begin{array}{l} CH_2 - C < \begin{array}{l} AzH.C_6H_5 \\ AzHBr \end{array} \\ | \qquad\quad > O \\ CH_2 - C = O \end{array}$$

subit en solution alcaline une transposition moléculaire correspondant à celle, qui a lieu suivant notre théorie lors de la transformation en amines des bromamides des acides monobasiques, pour arriver pour l'acide $C_{10}H_{12}Az_2O_3$ à une formule, qui est en harmonie parfaite avec ses propriétés. Ajoutons, que cette formule a été confirmée par la synthèse.

Nous avons admis (voir p. 33), qu'en solution alcaline les sels de potassium

$$\begin{array}{l} K - Az - Br \\ \quad\;\; | \\ O = C - R \end{array}$$

des bromamides des acides monobasiques se transforment en premier lieu en

$$\begin{array}{l} K - Az - R \\ \quad\;\; | \\ O = C - Br \end{array}.$$

Quand une migration moléculaire analogue a lieu pour le sel de potassium

$$\begin{array}{l} K - Az - Br \\ \qquad\;\; | \\ C_6H_5.HAz - C - CH_2 \\ \qquad\;\; O < \quad\;\; | \\ \qquad\quad O = C - CH_2 \end{array}$$

de la bromamide succinphénylamique, on obtiendra le corps

$$\begin{array}{l} K - Az - CH_2 \\ \qquad\;\; | \qquad\;\; | \\ C_6H_5.HAz - C - Br \\ \qquad\;\; O < \qquad\;\; | \\ \qquad\quad O = C - CH_2 \end{array}.$$

Il est facile à prévoir de quelle manière celui-ci se décomposera dans la solution alcaline. Tandis que le brome est

1) Bulletin de la Société Chimique, **49**, p. 345.

Digitized by Google

remplacé par le groupe OK et l'atome de potassium uni à l'azote par un atome d'hydrogène, il y aura addition d'une molécule de potasse de telle manière, que la liaison entre deux atomes de carbone, qui avait lieu par l'entremise d'un atome d'oxygène, est rompue. On obtient le sel

$$\begin{array}{l} \quad\quad H - Az - CH_2 \\ \quad\quad\quad\quad | \quad\quad\quad | \\ C_6H_5HAz - C{<}^{OK}_{OH} \\ \quad\quad OK - C - CH_2 \\ \quad\quad\quad O// \end{array}$$

, qui en perdant une molécule de potasse se transforme en

$$\begin{array}{l} \quad\quad H - Az - CH_2 \\ \quad\quad\quad\quad | \quad\quad\quad | \\ C_6H_5.HAz - C = O \\ \quad\quad KOOC - CH_2 \end{array}$$

. Le produit de la réaction est donc le sel de potassium $CO{<}^{AzH.C_6H_5}_{AzH.CH_2.CH_2.COOK}$ de l'acide a-b-phényl-β-uréidopropionique [1]) (acide phényl-β-lacturamique).

Observons en passant que dans le cas de la bromamide succinphénylamique la transposition que notre théorie suppose doit être intramoléculaire; pour les bromamides des acides monobasiques elle pourrait au besoin être intermoléculaire.

Nous avons déjà fait mention de quelques propriétés de l'acide, auquel nous donnons la constitution de l'acide phényl-β-uréidopropionique. Elles confirment cette interprétation. La formation de l'acide β-amidopropionique par l'action de la potasse a lieu de la manière suivante. Dans la phase de la réaction qui est caractérisée par le dégagement de vapeurs d'aniline le sel $CO{<}^{OK}_{AzH.CH_2.CH_2.COOK}$ est formé; en ajoutant de l'acide chlorhydrique l'acide $CO{<}^{OH}_{AzH.CH_2.CH_2.COOH}$ est mis en liberté. Comme acide

1) M. Franchimont a proposé lors du congrès international de chimie, réuni à Paris en 1889, de distinguer les atomes d'azote de l'urée par les lettres *a* et *b*. Nous adoptons cette nomenclature, qui permet d'exprimer la structure de corps tels que celui qui est mentionné dans le texte.

Digitized by Google

carbamique celui-ci n'est pas stable et se décompose en acide carbonique et en acide β-amidopropionique. Suivant cette interprétation le corps que nous venons de nommer en dernier lieu n'est donc pas le produit direct de l'action de la potasse sur l'acide que nous avons préparé de la succinphénylamide, mais il se forme seulement quand on ajoute un excès d'acide chlorhydrique. La substance que l'on obtient par l'action du chlorure d'acétyle sur l'acide phényluréidopropionique est l'uréide $CO<\begin{matrix}Az(C_6H_5)-CO\\AzH-CH_2\end{matrix}>CH_2$; en solution alcaline celui-ci s'adjoint une molécule d'eau et régénère l'acide.

Nous avons tâché de préparer synthétiquement l'acide a-b-phényl-β-uréidopropionique. Il nous paraissait probable qu'il se formerait en chauffant un mélange en proportions moléculaires de phénylurée et d'acide β-amidopropionique; nous espérions que l'équation:

$$C_6H_5-AzH-CO-AzH_2 + AzH_2-CH_2-CH_2-COOH = \\ = AzH_3 + C_6H_5-AzH-CO-AzH-CH_2-CH_2-COOH$$

se réaliserait. Remarquons qu'on obtient l'acide hydantoïque par une réaction analogue en chauffant un mélange d'urée et de glycocolle:

$$AzH_2-CO-AzH_2 + AzH_2-CH_2-COOH = AzH_3 + \\ + AzH_2-CO-AzH-CH_2-COOH.$$

En effet en chauffant de la phénylurée avec de l'acide β-amidopropionique il se forme entre autres produits un acide, dont la composition correspond à la formule $C_{10}H_{12}Az_2O_3$, tandis que ses propriétés s'accordent entièrement avec celles de l'acide préparé de la succinphénylamide.

Tandis qu'en solution alcaline la bromamide succinphénylamique se transforme en acide phényluréidopropionique, ainsi que nous venons de le dire, elle subit une transposition moléculaire, quand on la chauffe avec de l'alcool. Le produit de la réaction est la succinparabromphénylamide,

Digitized by Google

que l'on obtient aussi en chauffant la bromamide à environ 200°. La réaction suivante a lieu :

$$\begin{array}{l} CH_2 - C < \begin{array}{l} AzH.C_6H_5 \\ AHBr \end{array} \\ | \qquad\quad > O \\ CH_2 - C = O \end{array} \quad \text{devient} \quad \begin{array}{l} CH_2 - C < \begin{array}{l} AzH.C_6H_4Br \\ AzH_2 \end{array} \\ | \qquad\quad > O \\ CH_2 - C = O \end{array} ;$$

la transformation par migration moléculaire qui a lieu ici doit être rangée parmi les cas cités p. 34, où un atome de brome et un atome d'hydrogène changent de place.

Une solution alcaline d'hypobromite de potassium dissout la succinparabromphénylamide; en ajoutant un acide on obtient un précipité qui donne les réactions des bromamides. C'est sans doute la bromamide succinparabromphénylamique

$$\begin{array}{l} CH_2 - C < \begin{array}{l} AzH.C_6H_4Br \\ AzHBr \end{array} \\ | \qquad\quad > O \\ CH_2 - C = O \end{array}$$

que nous n'avons pu purifier, pas plus que la bromamide succinphénylamique. Tandis que cette dernière se transforme en solution alcaline en acide a-b-phényl-β-uréidopropionique, la bromamide nouvelle donne par l'action de la potasse l'acide a-b-parabromphényl-β-uréidopropionique $CO < \begin{array}{l} AzH - C_6H_4Br \\ AzH - CH_2 - CH_2 - COOH \end{array}$. Nous n'avons pas soumis l'acide bromé à un examen très-détaillé, puis qu'il n'était pas à présumer que cette étude donnerait des résultats inattendus; en outre la préparation de l'acide offre quelques difficultés.

Par l'action de l'hypobromite de potassium l'acide phényluréidopropionique ainsi que son dérivé monobromé sont transformés en des acides contenant plus d'un atome de brome; nous avons pu isoler un acide dibromé et un acide tribromé.

Dans l'acide a-b-dibromphényl-β-uréidopropionique les atomes de brome se trouvent dans les positions ortho et para relativement à l'atome d'azote. En chauffant cet acide avec de la potasse on obtient la dibromaniline (1. 2. 4).

Parmi les acides phényluréidopropioniques bromés que

Digitized by Google

nous avons obtenus l'acide tribromé est celui qui peut être préparé le plus facilement. Quand on le chauffe avec de la potasse il se décompose de la même manière que les autres acides de cette catégorie; l'un des produits de décomposition est la tribromaniline, dans laquelle les atomes de brome sont distribués symétriquement dans le noyau phénylique. Il ne peut donc pas rester de doute sur la constitution de cet acide.

Nous divisons ce mémoire en trois chapitres. Dans le premier nous décrivons la préparation et les propriétés de la bromamide succinphénylamique, de la succinparabromphénylamide et de l'acide succinparabromphénylamique; le second traite de l'acide a-b-phényl-β-uréidopropionique et de quelques-uns de ses dérivés, tandis que dans le troisième nous donnons nos observations à l'égard des acides phényluréidopropioniques bromés.

I.

BROMAMIDE SUCCINPHÉNYLAMIQUE, SUCCINPARABROMPHÉNYLAMIDE ET ACIDE SUCCINPARABROMPHÉNYLAMIQUE.

Nous nous sommes procurés la succinphénylamide

$$\begin{array}{l} CH_2 - C < \begin{array}{l} AzH.C_6H_5 \\ AzH_2 \end{array} \\ | \qquad\quad > O \\ CH_2 - C = O \end{array}$$

[1]) dont nous avions besoin pour nos recherches suivant le procédé de M. Menschutkin [2]). La succinphénylimide, préparée en distillant un mélange d'acide succinique et d'aniline, fut chauffée au bain marie avec une solution alcoolique concentrée d'ammoniaque dans des bal-

---

1) Voir p. 37.

2) Annalen der Chemie und Pharmacie **162**, p. 182.

Digitized by Google

lons scellés à la lampe. Par ce traitement l'imide est transformée en succinphénylamide.

A la température ambiante une solution alcaline d'une molécule d'hypobromite de potassium dissout facilement une molécule de succinphénylamide finement pulvérisée. En ajoutant un excès d'acide à cette liqueur des aiguilles microscopiques se déposent. Il est préférable de ne pas travailler avec des solutions trop concentrées; on dissout 15 gr. de succinphénylamide dans une lessive contenant sur 300 gr. d'eau 18 gr. de potasse solide et 12 gr. de brome, on dilue avec 600 gr. d'eau et on acidule avec de l'acide acétique. Le précipité est filtré et lavé avec de l'eau. Nous n'avons pas réussi à purifier ce corps; il nous a été impossible de trouver un dissolvant qui le déposât inaltéré. Ses propriétés et ses transformations démontrent cependant que c'est la bromamide succinphénylamique. L'hypobromite agit donc sur la succinphénylamide de la même manière que sur les amides des acides monobasiques [1]). Suivant l'équation

$$\begin{array}{l} CH_2 - C\begin{cases} AzH.C_6H_5 \\ AzH_2 \end{cases} \\ | \qquad\quad > O \\ CH_2 - C = O \end{array} + KOBr = H_2O + \begin{array}{l} CH_2 - C\begin{cases} AzH.C_6H_5 \\ AzKBr \end{cases} \\ | \qquad\quad > O \\ CH_2 - C = O \end{array}$$

le sel de potassium de la bromamide est formé dans la solution alcaline; en ajoutant de l'acide acétique la bromamide succinphénylamique

$$\begin{array}{l} CH_2 - C\begin{cases} AzH.C_6H_5 \\ AzHBr \end{cases} \\ | \qquad\quad > O \\ CH_2 - C = O \end{array}$$

se dépose.

A l'état brut celle-ci renferme environ la quantité de brome que la théorie exige; nous avons trouvé 30.3 et 33.5 %, tandis que suivant la formule elle doit contenir 29.5 %.

Les bromamides se dissolvent dans les alcalis; quand on ajoute à une telle solution de l'iodure de potassium et un excès d'acide chlorhydrique, de l'iode se sépare [2]). Le corps

---

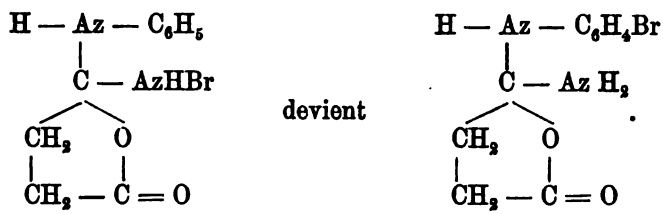
1) Voir ce Recueil **6**, p. 374.

2) Ce Recueil **6**, p. 378.

Digitized by Google

dont nous venons de décrire la préparation se dissout de même dans une lessive de potasse et décompose l'acide iodhydrique avec séparation d'iode. Le phénol agit aussi sur la solution alcaline de la bromamide; au bout de quelque temps de la succinphénylamide se dépose, tandis que des phénols bromés restent en dissolution.

Comme nous venons de le dire, nous n'avons pu purifier la bromamide par cristallisation; elle est trop peu stable. En solution elle se transforme avec la plus grande facilité en succinparabromphénylamide. Dans cette réaction qui consiste en une transposition moléculaire un atome d'hydrogène et un atome de brome changent de place:



La solubilité de la succinphénylbromamide dans l'eau étant très-petite, il vaut mieux dissoudre celle-ci à chaud dans de l'alcool ou de l'acétone, pour la transformer en succinparabromphénylamide. Nous avons dissout d'ordinaire la bromamide que nous avions obtenue de 30 gr. de succinphénylamide et que nous avions essorée autant que possible à l'aide de la trompe à eau dans 300 gr. d'alcool bouillant; par le refroidissement environ 30 gr. de succinparabromphénylamide se déposent.

En chauffant on peut aussi transformer la succinphénylbromamide en succinbromphénylamide. La réaction a lieu à environ 200° en même temps que la bromamide entre en fusion. Le produit n'est cependant pas aussi pur que celui qui est préparé selon l'autre méthode.

La succinparabromphénylamide est très peu soluble dans l'éther et la benzine: l'eau la dissout peu à froid, davantage en chauffant. L'acétone et l'alcool bouillants la dissolvent aisément: par le refroidissement elle se dépose sous forme

Digitized by Google

d'aiguilles et de tablettes, qui fondent de 213°—215° en se décomposant. Pour l'analyse le corps fut recristallisé dans de l'alcool et séché de 90°—100°.

I. 0.3332 gr. donnèrent 0.1234 gr. H_2O et 0,5389 gr. CO_2.
II. 0.2600 „ „ 0.0961 „ „ „ 0.4254 „ „
III. 0.3453 „ „ $31^1/_2$ c.c. d'azote à 18° et sous une pression de 752 m.m.
IV. 0.3209 „ „ 0.1941 gr. AgBr et 0.0153 gr. Ag [1]).
V. 0.3226 „ „ 0.2136 „ „ „ 0.0059 „ „

Calculé pour.		Trouvé.				
$C_{10}H_{11}BrAz_2O_2$		I	II	III	IV	V
C	44.3	44.1	44.6	—	—	—
H	4.1	4.1	4.1	—	—	—
Az	10.3	—	—	10.4	—	—
Br	29.5	—	—	—	29.3	29.5

Pour les analyses I, III et IV nous avons employé une amide qui avait été préparée en dissolvant la bromamide dans de l'alcool bouillant, tandisque pour II et V nous nous sommes servis d'une substance obtenue en chauffant la bromamide.

La succinparabromphénylamide se dissout, comme la succinphénylamide, dans une solution alcaline d'hypobromite de potassium; en ajoutant un excès d'acide on précipite une bromamide dont nous traitons plus amplement dans le troisième chapitre.

Les produits de décomposition que l'on obtient en chauffant avec une lessive de potasse la substance que nous venons de décrire sous le nom de succinparabromphénylamide prouvent, que ce corps a bien réellement la constitution que nous lui avions assignée. Une lessive de potasse diluée et bouillante le dissout avec dégagement d'ammoniaque

---

1) Les dosages de brome, qui se trouvent dans ce mémoire, ont été faits d'après la méthode de Carius.

Digitized by Google

et avec formation du sel de potassium de l'acide succinparabromphénylamique. L'équation suivante a lieu:

$$\begin{array}{l} CH_2 - C < \begin{matrix} AzH.C_6H_4Br \\ AzH_2 \\ O \end{matrix} \\ | \qquad\quad > \\ CH_2 - C = O \end{array} + KHO = AzH_3 + \begin{array}{l} CH_2 - CO - AzH.C_6H_4Br \\ | \\ CH_2 - COOK \end{array}.$$

Quand on continue à chauffer la solution alcaline, le liquide qui passe devient trouble; il dépose une huile qui se fige bientôt; c'est de la parabromaniline. Le résidu alcalin contient de l'acide succinique. Le sel de potassium de l'acide succinparabromphénylamique se décompose donc de la manière suivante:

$$\begin{array}{l} CH_2 - CO - AzH.C_6H_4Br \\ | \\ CH_2 - COOK \end{array} + KHO = C_6H_4Br.AzH_2 + \begin{array}{l} CH_2 - COOK \\ | \\ CH_2 - COOK \end{array}.$$

Nous avons examiné les produits de décomposition que nous venons de nommer; voici les résultats auxquels nous sommes parvenus.

L'acide succinique fut isolé de la liqueur alcaline en y ajoutant un grand excès d'acide chlorhydrique et en épuisant le liquide à plusieurs reprises avec une grande quantité d'éther. Après avoir fait évaporer celui-ci, il resta un résidu qui fut lavé avec de l'éther et dissout dans un peu d'alcool; en ajoutant de l'éther un acide se déposa dont le point de fusion se trouva de 182°—184° et qui montra les réactions caractéristiques de l'acide succinique. Il présenta à l'analyse la composition $C_4H_6O_4$.

0.3260 gr. donnèrent 0.4817 gr. CO_2 [1]).

Calculé pour $C_4H_6O_4$.		Trouvé.
C	40.7	40.3
H	5.1	—

1) Le tube à chlorure de calcium s'étant brisé à la fin de l'analyse l'eau ne put être dosée.

Digitized by Google

L'ammoniaque fut séparée comme chloroplatinate d'ammonium, cristallisant dans la forme caractéristique; l'analyse fit trouver 43.6 % de platine, tandis que la théorie exige 43.8 %.

Dissoute dans l'eau la parabromaniline se déposa par le refroidissement sous la forme de petits octaèdres dont le point de fusion se trouvait de 58°—60°. Nous avons préparé le sulfate de cette base, qui cristallisa d'une solution aqueuse en tablettes; chauffées en tube capillaire celles-ci fondent de 230°—235° en se décomposant et en se colorant en bleu. L'analyse donna les résultats suivants,

I. 0.3128 gr. séchés à 90°—100° donnèrent 0.1632 gr. $BaSO_4$.
II. 0.2987 „ „ „ „ „ 0.2465 gr. AgBr et 0.0052 gr. Ag.

Calculé pour $(C_6H_4Br . AzH_2)_2 H_2SO_4$.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
$H_2SO_4 = 22.2$	21.9	—
$Br = 36.1$	—	36.4

Le sulfate de parabromaniline a déjà été décrit par Huebner [1]). D'après ce savant le sel se dissout à froid plus facilement dans l'eau qu'à chaud. Comme le nôtre ne montrait pas cette particularité nous avons préparé la parabromaniline suivant son procédé. Le point de fusion de la base se trouvait de 58°—61°; elle fut transformée en sulfate qui fondait de 226°—228° en se colorant en bleu et en se décomposant. Ce sel était plus soluble dans l'eau chaude que dans l'eau froide; il s'est donc glissé une erreur dans le mémoire du chimiste allemand.

En décomposant la succinparabromphénylamide avec de la potasse caustique on obtient comme produit intermédiaire, ainsi que nous l'avons dit, de l'acide succinparabromphénylamique $\begin{array}{l} CH_2 - CO - AzH . C_6H_4Br \\ | \\ CH_2 - COOH \end{array}$ qui se dépose

1) Annalen der Chemie und Pharmacie **209** p. 355.

Digitized by Google

quand on ajoute un excès d'acide chlorhydrique à la liqueur alcaline. Nous avons fait cristalliser l'acide bromé à plusieurs reprises dans une grande quantité d'eau; tant qu'il est impur il se dépose sous la forme d'aiguilles et de tablettes, à l'état pur il cristallise en aiguilles dont le point de fusion se trouve de 186°—187°. Pour l'analyse la substance fut séchée de 90°—100°.

I. 0.3102 gr. donnèrent 0.1137 gr. H_2O et 0.5017 gr. CO_2.
II. 0.5584 „ „ 24½ cc. d'azote à 15° et sous une pression de 766 mm.
III. 0.3000 „ „ 0.2037 gr. AgBr et 0.0032 gr. Br.
IV. 0.3144 „ „ 0.1063 gr. H_2O et 0.5093 gr. CO_2.
V. 0.3450 „ „ 0.2281 gr. AgBr et 0.0061 gr. Ag.

Calculé pour		Trouvé.				
$C_{10}H_{10}AzBrO_3$		I.	II.	III.	IV.	V.
C	44.2	44.1	—	—	44.2	—
H	3.7	4.1	—	—	3.8	—
Az	5.2	—	5.2	—	—	—
Br	29.4	—	—	29.7	—	29.4

L'acide succinparabromphénylamique se dissout difficilement dans la benzine, l'éther et l'eau froide; il est un peu plus soluble dans l'eau chaude. Il se dissout facilement dans l'acétone et dans l'alcool bouillant.

En ajoutant de l'azotate d'argent à une solution neutre de l'acide dans de l'ammoniaque diluée un sel d'argent se dépose. Pour l'analyse il fut séché de 90°—100°.

0.3479 gr. donnèrent 0.1607 gr. AgBr et 0.0056 gr. Ag en chauffant le sel avec de l'acide azotique fumant à 275° pendant trois heures.

Calculé pour $C_{10}H_9AzBrO_3Ag$.	Trouvé.
AgBr = 49.5	49.—

D'une solution diluée du succinbromphénylamate d'am-

Digitized by Google

monium le chlorure de baryum précipite des tablettes et des aiguilles, le chlorure de calcium des tablettes; l'acétate de cuivre précipite d'une pareille solution un sel bleu-clair, le chlorure mercurique un sel de mercure cristallin.

On peut encore préparer l'acide succinparabromphénylamique d'une autre manière. En dissolvant l'acide succinphénylamique dans une solution alcaline d'hypobromite de potassium la réaction suivante a lieu:

$$\begin{array}{l} CH_2-CO-AzH.C_6H_5 \\ | \\ CH_2-COOH \end{array} + KOBr = H_2O + \begin{array}{l} CH_2-CO-AzH.C_6H_4Br \\ | \\ CH_2-COOK \end{array}.$$

En ajoutant de l'acide chlorhydrique au liquide, l'acide bromé se dépose. L'analyse IV (voir p. 47) a été faite avec un tel acide.

On obtient l'acide succinphénylamique suivant le procédé de M. Menschutkin [1]) en chauffant la succinphénylimide avec de la potasse caustique. On peut encore simplifier la préparation de l'acide succinphénylamique bromé en dissolvant directement la succinphénylimide dans la solution de l'hypobromite, à laquelle on a ajouté une quantité suffisante de potasse caustique. L'imide est transformée dans la liqueur alcaline en succinparabromphénylamate de potassium. L'acide qui a été employé pour l'analyse V avait été préparé de cette manière.

---

1) M. Menschutkin dit (Ann. d. Chem. u. Pharm. **162** p. 179) que l'acide pur se dépose sous forme d'aiguilles. Le nôtre formait des tablettes, même quand il avait été recristallisé plusieurs fois. Nous avons aussi, en suivant l'exemple de M. Menschutkin, préparé le sel de calcium qui fut décomposé ensuite. L'acide purifié de la sorte cristallisait de nouveau en tablettes. Nous nous sommes convaincus par l'analyse qu'il était pur.

Digitized by Google

II.

ACIDE a-b-PHÉNYL-β-URÉIDOPROPIONIQUE ET SES DÉRIVÉS.

Dans le chapitre précédent nous avons décrit la transformation de la succinphénylbromamide en succinparabromphénylamide. Une tout autre réaction a lieu quand on chauffe doucement la solution de la bromamide dans une lessive de potasse. L'atome de brome est alors remplacé par le groupe hydroxyle, tandis qu'une transposition moléculaire a lieu en même temps, par laquelle un acide est formé dont la composition correspond à la formule $C_{10}H_{12}Az_2O_3$. On le précipite de la solution alcaline en ajoutant de l'acide chlorhydrique.

Une série d'expériences nous a fait voir, que l'on obtient les meilleurs résultats en opérant de la manière suivante. 10 gr. de succinphénylamide sont transformés en bromamide; on dissout [1]) celle-ci dans une lessive de potasse obtenue en dissolvant 6 gr. de potasse solide dans 34 gr. d'eau; on ajoute encore 50 c.c. de potasse caustique (1 : 1) et on chauffe la liqueur pendant $2^1/_2$ heures de 55°—60°; en ajoutant alors de l'acide chlorhydrique en excès, l'acide organique formé est précipité. Celui-ci est encore assez impur; pour lui faire subir une première purification on le dissout de nouveau dans de la potasse et on le précipite par de l'acide chlorhydrique. On obtient en moyenne de 10 gr. d'amide 8 gr. d'acide, ou 74 % de la quantité qui pourrait se former suivant les équations

$$\underset{\text{succinphénylamide}}{C_{10}H_{12}Az_2O_2} + KOBr = \underset{\text{succinphénylbromamide}}{C_{10}H_{11}Az_2BrO_2} + KOH$$

$$C_{10}H_{11}Az_2BrO_2 + KOH = C_{10}H_{12}Az_2O_3 + KBr.$$

---

1) On fait bien d'ajouter la lessive de potasse lentement à la bromamide et en agitant sans cesse. Cette solution doit aussi être mélangée très lentement avec la lessive de potasse concentrée.

Digitized by Google

Cet acide contient encore du brome. On le purifie en réduisant sa solution alcaline avec de l'amalgame de sodium. Parfois aussi nous avons pu préparer un acide pur en décomposant le sel de calcium ou le sel d'argent.

Pour l'analyse nous avons cristallisé l'acide dans de l'eau à différentes reprises. Il fut séché de 90°—100°.

I. 0.3059 gr. donnèrent 0.1601 gr. H_2O et 0.6485 gr. CO_2.

II. 0.1848 gr. furent dosés d'après le procédé Kjeldahl-Willfahrt. On obtint une quantité d'ammoniaque équivalente à $17^1/_2$ cc. d'acide sulfurique $^1/_{10}$ normal.

III. 0.2537 gr. donnèrent $28^1/_2$ c.c. d'azote à 5° et sous une pression de 746 m.m.

Calculé pour $C_{10}H_{12}Az_2O_3$.		Trouvé. I.	II.	III.
C	57.7	57.8	—	—
H	5.8	5.8	—	—
Az	13.5	—	13.3	13.5

Il suit des expériences que nous communiquons plus loin (voir p. 60), que l'on peut aussi préparer l'acide par voie synthétique et que sa constitution est celle de l'acide a-b-phényl-β-uréidopropionique [1]) $CO<\begin{matrix}AzH\,.\,C_6H_5\\AzH-CH_2-CH_2-COOH\end{matrix}$; ses propriétés confirment cette interprétation. Nous avons déjà expliqué dans l'introduction comment à notre avis l'acide se forme de la succinphénylbromamide; nous pouvons donc nous borner ici à renvoyer à cette partie de notre mémoire.

L'acide phényluréidopropionique se dissout dans l'alcool, facilement à chaud, assez facilement à froid; il est aisément soluble dans l'acétone, l'eau chaude et l'acide acétique glacial chaud, difficilement au contraire dans l'acide acétique glacial froid, l'eau froide et l'éther, très-difficilement dans le chloroforme, la benzine et l'éther de pétrole. Les alcalis

1) Voir la note p. 38.

Digitized by Google

caustiques et carbonatés le dissolvent; quand ceux-ci ne se trouvent pas en grand excès on peut le précipiter en ajoutant de l'acide acétique, sans cela il faut employer un acide plus fort.

L'acide phényluréidopropionique parfaitement pur fond de 171°—172° avec dégagement de gaz (voir p. 53); d'ordinaire on trouve le point de fusion à quelques degrés plus bas. L'hypobromite de potassium transforme l'acide en dérivés bromés (voir chap. III). L'acide cristallise en tablettes et en aiguilles. Nous avons examiné les sels de calcium et d'argent ainsi que l'éther éthylique.

Le sel de calcium fut préparé en ajoutant du chlorure de calcium à la solution aqueuse du phényluréidopropionate d'ammonium. Le sel se dépose en aiguilles concentriques; sa solubilité dans l'eau ne diffère guère à différentes températures. Pour l'analyse il fut séché de 90°—100°; il est alors anhydre.

I. 0.3081 gr. donnèrent $31^1/_2$ c.c. d'azote à 7° et sous une pression de 750 m.m.

II. 0.3831 gr. donnèrent 0.0477 gr. CaO.

Calculé pour $(C_{10}H_{11}Az_2O_3)_2Ca$.	Trouvé I	Trouvé II.
Az = 12.3	12.2	—
Ca = 8.8	—	8.9

Le sel d'argent est blanc, amorphe à ce qu'il paraît et assez stable à la lumière. Il se dépose quand on ajoute de l'azotate d'argent à la solution aqueuse du sel ammonique. Il fut séché pour l'analyse de 90°—100° et commençait alors à noircir.

I. 0.3368 gr. donnèrent 0,1102 gr. H_2O et 0.4632 gr. CO_2.
II. 0.3945 „ „ 0.1351 „ Ag.

Calculé pour. $C_{10}H_{11}Az_2O_3Ag$	Trouvé. I	II
C 38.1	37.5	—
H 3.5	3.6	—
Ag 34.2	—	34.2

Digitized by Google

Quand on dirige un courant d'acide chlorhydrique sec à travers la solution de l'acide phényluréidopropionique dans de l'alcool éthylique absolu, il se forme un éther que nous n'avons pu délivrer des dernières traces de chlore. Pour préparer un éther pur nous avons opéré de la manière suivante. A 4 gr. d'acide phényluréidopropionique dissous dans 20 c.c. d'alcool et chauffés au bain-marie on ajouta 20 gr. d'acide sulfurique concentré pur. On laissa le liquide en repos pendant quelques heures, on neutralisa avec de la soude et on recristallisa le précipité dans de l'eau en ajoutant quelques gouttes de carbonate de sodium. L'éther se déposa sous forme d'aiguilles; séchées dans le vide sur de l'acide sulfurique elles ont présenté à l'analyse la composition $C_{10}H_{11}Az_2O_3.C_2H_5$.

I. 0.2571 gr. donnèrent 0.1597 gr. H_2O et 0.5724 gr. CO_2.
II. 0.2902 „ „ 29 1/2 c.c. d'azote à 16° et sous une pression de 764 m.m.

Calculé pour.		Trouvé.	
$C_{10}H_{11}Az_2O_3.C_2H_5$		I	II
C	61.—	60.7	—
H	6.8	6.9	—
Az	11.9	—	11.9

L'éther fond à 84°—85°. A la température ambiante il se dissout facilement dans l'alcool, l'acétone, l'éther et la benzine, difficilement dans l'éther de pétrole. L'eau chaude le dissout aussi aisément. Chauffé pendant quelque temps avec de la potasse caustique il se décompose; en ajoutant de l'acide chlorhydrique au liquide on obtient un précipité d'acide phényluréidopropionique.

Quand on chauffe de l'acide phényluréidopropionique pendant quelques heures avec de l'eau à 140° dans des tubes scellés, une réaction compliquée a lieu. En ouvrant les tubes, l'acide carbonique se dégage. Le liquide tient de l'aniline en dissolution, tandis que des cristaux se sont

Digitized by Google

déposés. Ces derniers sont de la diphénylurée symétrique que nous avons cristallisée dans de l'alcool dilué et dont le point de fusion se trouvait de 231°—234°. Nous nous sommes convaincus par l'analyse que la substance était pure. — Quand on fond de l'acide phénylurèidopropionique il y a aussi dégagement d'acide carbonique; en dissolvant le résidu dans de l'alcool dilué on obtient de même de la diphénylurée. Nous n'avons pas tâché d'approfondir la réaction, qui donne lieu à la formation de cette substance dans les deux procès mentionnés.

En chauffant l'acide phénylurèidopropionique avec environ le double de son poids de potasse caustique et autant d'eau de l'aniline se dégage. L'aniline est exempte d'ammoniaque, pourvu qu'on a soin d'empêcher une trop grande concentration de l'alcali en ajoutant de temps en temps de petites quantités d'eau. La base donna les réactions caractéristiques; son point d'ébullition se trouva de 180°—185° [1]), tandis qu'en analysant le chloroplatinate on trouva une teneur en platine correspondant à celle qu'exige la formule $(C_6H_5.AzH_2.HCl)_2 PtCl_4$. — Quand on continue à chauffer après que l'aniline a passé, il se dégage de l'ammoniaque; de ce qui reste dans la cornue après que ce dégagement a fini on peut isoler un acide volatil. La teneur en métal de son sel d'argent correspondait environ à celle de l'acétate d'argent (calculé 64.6 %, trouvé 63.4 %); cet acide n'a pas été étudié d'avantage. On peut isoler un acide azoté en ajoutant de l'acide chlorhydrique au contenu de la cornue après volatilisation de l'aniline et avant que l'ammoniaque commence à se dégager. Cet acide est l'acide β-amidopropionique qui se forme de la manière suivante:

---

1) Une petite partie avait un point d'ébullition beaucoup plus élevé. Comme nous avions employé pour ces expériences de l'acide phénylurèidopropionique brut, contenant des traces de brome, il est à présumer que c'était de la bromaniline.

Digitized by Google

$$CO<^{AzH.C_6H_5}_{AzH-CH_2-CH_2-COOK}+KHO=C_6H_5.AzH_2+CO<^{OK}_{AzH-CH_2-CH_2-COOK}$$

$$CO<^{OK}_{AzH-CH_2-CH_2-COOK}+2HCl=2KCl+CO_2+AzH_2-CH_2-CH_2-COOH.$$

On ne s'étonnera pas de ce que l'acide carbamique substitué $CO<^{OH}_{AzH-CH_2-CH_2-COOH}$ ne puisse pas être isolé, mais qu'il se décompose instantanément en acide β-amidopropionique et en acide carbonique. En effet ce gaz se dégage, quand le liquide prend une réaction acide.

L'acide β-amidopropionique fut isolé comme chlorhydrate de son éther éthylique. On opére de la manière indiquée par M. Curtius pour le glycocolle [1]). On ajoute un excès d'acide chlorhydrique au résidu dans la cornue et on évapore le liquide à sec. On obtient de cette maniére un mélange de chlorure de potassium et d'acide β-amidopropionique auquel on ajoute de l'alcool absolu; à travers ce mélange on dirige un courant d'acide chlorhydrique sec; l'acide azoté se transforme en chlorhydrate de l'éther éthylique qui se dissout dans la liqueur. Après quelques heures de repos on sépare celle-ci par décantation du chlorure de potassium; en évaporant le liquide on obtient le chlorhydrate encore impur et visqueux de l'éther éthylique de l'acide β-amidopropionique; sur de l'acide sulfurique la masse hygroscopique se solidifie bientôt.

Le chlorhydrate donne un chloroplatinate très-caractéristique; il se dépose quand on ajoute à une solution du chlorhydrate dans de l'alcool une solution alcoolique de tétrachlorure de platine (1 : 10). Nous avons dissous le sel double à chaud dans de l'alcool dilué qui contenait sur 100 gr. d'alcool 6 gr. d'une solution aqueuse de tétrachlorure de platine (1 : 10); par le refroidissement il se dépose sous la formc d'aiguilles jaunes qui contiennent de l'eau de cristallisation. Cette opération fut répétée afin de séparer

1) Journal fuer praktische Chemie, N. F. 37, p. 159.

Digitized by Google

une petite quantité de matière que le filtre n'avait pas retenue la première fois. — En cristallisant le sel dans de l'alcool absolu on obtient des tablettes jaunes qui sont peut-être le sel anhydre.

Sur de l'acide sulfurique les aiguilles perdent la majeure partie de leur eau de cristallisation; chauffées de 90°—100° elles deviennent anhydres. La teneur en eau différait dans diverses préparations; probablement une perte d'eau peut avoir lieu déjà dans des conditions favorables en séchant à l'air.

En analysant le sel anhydre les résultats suivants furent obtenus.

I.	0.5965 gr.	donnèrent	0.1956 gr. H_2O et 0.4014 gr. CO_2.
II.	0.6291 „	„	23 c.c. d'azote à 10° et sous une pression de 753 m.m.
III.	0.3456 „	„	0.1048 gr. Pt.
IV.	0.2995 „	„	0.3956 gr. AgCl et 0.0031 gr. Ag [1]).
V.	0.2549 „	„	0.0770 gr. Pt.
VI.	0.3613 „	„	0.4725 gr. AgCl et 0.0072 gr. Ag.

Calculé pour $\left(\begin{matrix} CH_2.AzH_2.HCl \\ \vert \\ CH_2.COOC_2H_5 \end{matrix}\right)_2 PtCl_4$		Trouvé. I	II	III	IV	V	VI
C	18.7	18.4	—	—	—	—	—
H	3.7	3.6	—	—	—	—	—
Az	4.4	—	4.3	—	—	—	—
Pt	30.2	—	—	30.3	—	30.2	—
Cl	33.–	—	—	—	33.–	—	33.–

Le chloroplatinate de l'éther éthylique de l'acide β-amidopropionique se dissout facilement dans l'eau, moins facilement dans l'alcool. Ces solutions se décomposent aisément.

---

1) Le chlore fut dosé de la manière suivante. On ajouta à la solution aqueuse du chloroplatinate de l'amalgame de sodium exempt de chlore. Le platine une fois précipité on détermina le chlore dans la liqueur filtrée.

Digitized by Google

En tube capillaire le sel fond à 193° avec dégagement de gaz après s'être noirci à plus basse température.

Le chlorhydrate de l'éther éthylique de l'acide β-amidopropionique est obtenu du chloroplatinate de la manière suivante. On dissout ce dernier dans de l'eau, on précipite le platine avec de l'hydrogène sulfuré, on filtre et l'on évapore le liquide. On dissout ensuite le résidu dans de l'acétone; en ajoutant de l'éther pur le chlorhydrate se dépose sous forme de petits cristaux hygroscopiques. D'ordinaire on doit le dissoudre et le précipiter une seconde fois pour séparer entièrement les impuretés minérales. Pour l'analyse le corps fut séché sur de l'acide sulfurique.

I. 0.3462 gr. donnèrent 0.2579 gr. H_2O et 0.4938 gr. CO_2.
II. 0.3103 „ „ 0.2872 gr. AgCl et 0.0037 gr. Ag.

Calculé pour $CH_2 . AzH_2 . HCl$		Trouvé.	
$CH_2 . COOC_2H_5$		I.	II.
C	39.1	38.9	—
H	7.8	8.3	—
Cl	23.1	—	23.3

Nous avons comparé le chloroplatinate que nous venons de décrire avec le sel correspondant que nous avions obtenu d'un acide β-amidopropionique, préparé selon le procédé de M. E. Mulder [1]) par l'action de l'ammoniaque sur l'acide β-iodo-propionique Nous nous sommes convaincus par l'analyse que ce sel double était pur (V et VI p. 55 ont été faites avec un sel préparé de cette manière). Ainsi qui celui qui a été décrit p. 54 et 55 il se déposa de sa solution dans l'alcool dilué à l'état d'aiguilles jaunes et de sa solution dans l'alcool absolu en tablettes; les premières contiennent de l'eau de cristallisation. Chauffé en tube capillaire le sel fond de 195°—196° en se décomposant, tandis qu'il avait

1) Ber. d. Deutschen Chem. Ges. 9 p. 1903.

Digitized by Google

déjà commencé à se noircir à plus basse température. Le point de fusion de ce sel diffère de 2° de celui du chloroplatinate décrit auparavant; en considérant cependant que le degré de décomposition doit varier selon les circonstances, nous ne croyons pas qu'il faille attacher d'importance à cette petite différence.

Quand on traite à chaud l'acide phényluréidopropionique avec du chlorure d'acétyle on obtient un dérivé qui n'a plus de propriétés acides. Sa formule est $C_{10}H_{10}Az_2O_2$; elle diffère de celle de l'acide dont il dérive en ce qu'elle contient en moins les éléments d'une molécule d'eau. La substance fut préparée de la manière suivante. On chauffe l'acide avec les deux tiers de son poids de chlorure d'acétyle pendant une heure au bain-marie dans un tube scellé, on chauffe ensuite le contenu du tube pour chasser en partie l'acide chlorhydrique formé et on laisse refroidir. La masse solide est lavée avec une petite quantité d'acétone et cristallisée à plusieurs reprises dans de l'eau; à l'état pur le corps se dépose sous la forme d'aiguilles; tant qu'il est impur on obtient des aiguilles et des tablettes. Pour l'analyse les cristaux furent séchés de 90°—100°.

I. 0.2709 gr. donnèrent 0.1372 gr. H_2O et 0.6298 gr. CO_2.
II. 0.2252 „ „ $28^5/_8$ c.c. d'azote à 14° et sous une pression de 754 m.m.

Calculé pour $C_{10}H_{10}Az_2O_2$.		Trouvé. I.	II.
C	63.2	63.4	—
H	5.3	5.6	—
Az	14.7	—	14.8

Chauffé en tube capillaire le corps fond de 231°—234°; il ne se volatilise pas sans décomposition. Il est soluble dans le sulfure de carbone et dans le chloroforme; il se dissout difficilement dans la benzine et l'alcool, très difficilement dans l'éther et l'éther de pétrole. L'acétone et l'eau

Digitized by Google

le dissolvent à chaud; par le refroidissement il se dépose en cristaux; la solution aqueuse est neutre. Il semble être assez stable envers les liquides faiblement acides; les alcalis au contraire le décomposent de suite. Une lessive étendue de potasse le dissout à la température ambiante avec formation du sel de potassium de l'acide phényluréido-propionique. Quand on emploie pour cette expérience un volume connu d'une lessive de potasse titrée, on peut se convaincre en dosant l'excès d'alcali à la fin de l'expérience, que la quantité de potasse est entrée en réaction qu'exige l'équation:

$$C_{10}H_{10}Az_2O_2 + KHO = C_{10}H_{11}Az_2O_3K.$$

Nous avons déterminé le poids moléculaire de la substance suivant le procédé de M. Raoult [1]), en la dissolvant à l'aide de l'acide acétique glacial.

Acide acétique.	Substance.	Dépression.	Poids moléculaire trouvé.	Poids moléculaire calculé.
13.1352 gr.	0.3872 gr.	0.58°	198	190
13.4100 „	0.3775 „	0.55°	200	
12.5845 „	0.4157 „	0.61°	211	

La dépression trouvée est en accord avec la formule $C_{10}H_{10}Az_2O_2$ que nous avions donnée à cette substance.

Le même rapport existe entre le produit $C_{10}H_{10}Az_2O_2$ et l'acide phényluréidopropionique $C_{10}H_{12}Az_2O_3$, qu'entre l'hydantoïne $CO<\begin{matrix}AzH-CO\\|\\AzH-CH_2\end{matrix}$ et l'acide hydantoïque $CO<\begin{matrix}AzH_2\\AzH-CH_2-COOH\end{matrix}$, ou entre l'$\alpha$-lactylurée $CO<\begin{matrix}AzH-CO\\|\\AzH-CH(CH_3)\end{matrix}$ et l'acide α-uréido-propionique $CO<\begin{matrix}AzH_2\\AzH-CH(CH_3)-COOH\end{matrix}$. Le produit en

1) Nous nous sommes servis de l'appareil décrit par M. Eijkman, Zeitschr. für physik. Chemie II, p. 964.

Digitized by Google

question est la β-lactylphénylurée, dont la formation peut être représentée par l'équation:

$$CO<\begin{matrix}AzH(C_6H_5)\\AzH-CH_2\end{matrix}-\overset{COOH}{\overset{|}{CH_2}}=H_2O+CO<\begin{matrix}Az(C_6H_5)-CO\\AzH-CH_2\end{matrix}>CH_2.$$

On pourrait donner à cette uréide le nom plus rationnel de a-phénylhydro-uracile [1]), ou suivant la nomenclature de M. Widman [2]) celui de a-phényldiacidihydromiazine.

Le phénylhydrouracile a des propriétés faiblement alcalines. En le chauffant pendant trois heures dans des tubes scellés à 100° avec le double de son poids de chlorure d'acétyle, il se dissout lentement et se transforme en derivé acétylé. Celui-ci est obtenu plus facilement en chauffant l'acide phényluréidopropionique au bain-marie avec une quantité de chlorure d'acétyle supérieure à celle qui est employée pour la préparation du phénylhydro-uracile. Ce dérivé se forme probablement comme produit intermédiaire. Nous avons ajouté sur 1 partie d'acide 3 parties de chlorure. Après avoir séjourné pendant trois heures au bain-marie les tubes sont ouverts. Le contenu est généralement liquide; on chasse en chauffant autant que possible l'acide chlorhydrique et le chlorure d'acétyle; le résidu solide est dissous dans de l'acétone et précipité avec de l'éther. Ce précipité est cristallisé à plusieurs reprises dans de l'eau; on l'obtient à l'état d'aiguilles, qui furent analysées après avoir été séchées à 90°—100°.

I. 0.2531 gr. donnèrent 0.1243 gr. H_2O et 0.5775 gr. CO_2.
II. 0.3668 „ „ $37^7/_8$ c.c. d'azote à 15° et sous une pression de 770 m.m.

---

1) Voir la note p. 38.

2) Journal fuer praktische Chemie N. F. **38** p. 185. La lettre a est employée ici aussi dans le sens indiqué, p. 38.

Digitized by Google

Calculé pour $C_{12}H_{12}Az_2O_3$.		Trouvé. I.	II.
C	62.1	62.2	—
H	5.2	5.5	—
Az	12.1	—	12.3

L'a-b-phénylacétylhydro-uracile fond de 135°—138°. Sa solution aqueuse est neutre; en ajoutant de la potasse caustique et en chauffant elle se décompose aisément. La réaction suivante a lieu:

$$C_{10}H_9Az_2O_2(C_2H_3O) + 2\,KHO = C_{10}H_{11}Az_2O_3K + C_2H_3O_2K.$$

On peut s'assurer par l'analyse volumétrique en opérant de la manière indiquée p. 58, que la réaction a bien réellement lieu suivant cette équation. Nous avons aussi isolé l'acide acétique formé en ajoutant de l'acide sulfurique et en distillant; sa quantité correspondait avec la théorie.

Dans les pages précédentes nous avons envisagé l'acide $C_{10}H_{12}Az_2O_3$ qui avait été obtenu de la bromamide succin-phénylamique comme acide a-b-phényl-β-uréidopropionique, sans cependant prouver notre thèse décisivement. A ce qui nous semble nous avons trouvé ces preuves décisives dans la préparation synthétique de l'acide; quand on chauffe un mélange de phénylurée et d'acide β-amidopropionique l'acide en question se forme suivant l'équation:

$$CO<\begin{matrix}AzH.C_6H_5\\AzH_2\end{matrix} + AzH_2-CH_2-CH_2-COOH = AzH_3 + CO<\begin{matrix}AzH.C_6H_5\\AzH.CH_2.CH_2.COOH.\end{matrix}$$

Nous avons opéré de la manière suivante. Un mélange des deux corps en proportion de leurs poids moléculaires fut chauffé dans un tube de 135°—140° dans un bain d'acide sulfurique. D'abord le mélange fond, pour se solidifier de nouveau après quelque temps; on chauffe alors encore durant environ un quart d'heure. La réaction est accompagnée d'un dégagement de gaz qui se compose en partie du moins d'ammoniaque, tandisque des gouttelettes (aniline?) se déposent contre les parois du tube. On traite le produit à froid

Digitized by Google

avec de la potasse caustique diluée, on filtre et l'on précipite l'acide phényluréidopropionique en ajoutant de l'acide chlorhydrique au liquide. On purifie le corps en le cristallisant dans l'eau à différentes reprises. Pour l'analyse il fut séché de 90°—100°.

I. 0.3060 gr. donnèrent 0.1678 gr. H_2O et 0.6482 gr. CO_2.
II. 0.2583 „ „ $28^3/_4$ c.c. d'azote à $5^1/_2$° et sous une pression de 759 m.m.

Calculé pour $C_{10}H_{12}Az_2O_3$.		Trouvé. I.	II.
C	57.7	57.8	—
H	5.8	6.1	—
Az	13.5	—	13.6

L'acide fondait en se décomposant à 167°; il cristallisait en aiguilles. Le rendement laissait beaucoup à désirer.

L'éther éthylique de l'acide fut préparé de la manière indiquée p. 52. Séché dans le vide sa composition correspondait à la formule $C_{10}H_{11}Az_2O_3 . C_2H_5$. Le point de fusion se trouvait de 84°—85°.

0.2426 gr. donnèrent 0.1561 gr. H_2O et 0.5417 gr. CO_2.

Calculé pour $C_{12}H_{16}Az_2O_3$.		Trouvé.
C	61.—	60.9
H	6.8	7.1

Nous avons aussi transformé l'acide en a-phénylhydrouracile de la manière décrite p. 57. Après avoir été cristallisé dans de l'eau à différentes reprises il fondait de 230°—233°. Pour l'analyse il fut séché de 90°—100°.

0.1905 gr. donnèrent 0.0987 gr. H_2O et 0.4394 gr. CO_2.

Calculé pour $C_{10}H_{10}Az_2O_2$.		Trouvé.
C	63.2	62.9
H	5.3	5.8

Digitized by Google

En dissolvant l'uréide dans une lessive de potasse diluée et en ajoutant à cette solution de l'acide chlorhydrique, un acide fut précipité dont le point de fusion correspondait à celui de l'acide phényluréidopropionique.

III.

ACIDES a-b-MONO-, DI- ET TRIBROMOPHÉNYL-β-URÉIDOPROPIONIQUES.

Ainsi que la succinphénylamide peut être transformée en acide a-b-phényl-β-uréidopropionique, la succinparabromphénylamide (voir p. 43) $\begin{array}{l} CH_2 - C < \begin{array}{l} AzH.C_6H_4Br \\ AzH_2 \end{array} \\ | \qquad\quad > O \\ CH_2 - C = O \end{array}$ donne l'acide a-b-parabromphényl-β-uréidopropionique

$$CO < \begin{array}{l} AzH \,.\, C_6H_4Br \\ AzH - CH_2 - CH_2 - COOH \end{array}$$

Nous avons obtenu les meilleurs résultats en opérant de la manière suivante [1]). $2^1/_2$ gr. de succinparabromphénylamide (1 mol.) furent dissous à la température ambiante dans une liqueur qui contenait sur 50 gr. d'eau $1^1/_2$ gr. de brome (1 mol.) et 2 gr. de potasse solide (4 mol.); en ajoutant un excès d'acide acétique au liquide il se déposa un précipité qui fut filtré et lavé avec de l'eau. Ce corps est sans doute la succinparabromphénylbromamide $\begin{array}{l} CH_2 - C < \begin{array}{l} AzH.C_6H_4Br \\ AzHBr \end{array} \\ | \qquad\quad > O \\ CH_2 - C = O \end{array}$; il n'était pas assez stable pour que nous eussions pu le purifier complétement. De l'iode se sépare, quand on acidule avec

---

1) Peut-être le procédé, selon lequel l'acide est préparé, pourra-il être amélioré. Nous avons étudié la transformation de la succinbromphénylbromamide lorsque cette catégorie de bromamides nous était encore peu connue.

Digitized by Google

de l'acide chlorhydrique sa solution alcaline, à laquelle on a ajouté de l'iodure de potassium. On transforme de la manière suivante en acide bromphényluréidopropionique la succinbromphénylbromamide. La bromamide obtenue de 2.5 gr. de succinparabromphénylamide fut dissoute dans un mélange de 50 c.c. d'eau et de 5 c.c. d'une lessive de potasse de 40 %; on ajouta ensuite à la liqueur 60 c.c. de potasse caustique de 50 % et l'on chauffa pendant une heure et demie de 25°—30°. En ajoutant à ce liquide un excès d'acide chlorhydrique l'acide a-b-parabromphényl-β-uréidopropionique se dépose. Généralement la quantité d'acide brut obtenu s'éleva à environ la moitié de celle qui aurait pu se former suivant l'équation :

$$C_{10}H_{10}Br_2Az_2O_2 + KHO = KBr + C_{10}H_{11}BrAz_2O_3.$$

Ordinairement l'acide bromphényluréidopropionique brut contient des acides plus riches en brome. On le purifie en le cristallisant à différentes reprises dans de l'alcool dilué. Pour l'analyse il fut séché de 90°—100°.

I. 0.3114 gr. donnèrent 0.1207 gr. H_2O et 0.4750 gr. CO_2.
II. 0.3473 „ „ 0.2197 gr. AgBr et 0.0052 gr. Ag.
III. 0.3065 „ „ $24^3/_4$ c.c. d'azote à 6° et sous une pression de 761 m.m.

Calculé pour $C_{10}H_{11}BrAz_2O_3$		Trouvé. I	II	III
C	41.8	41.6	—	—
H	3.8	4.3	—	—
Br	27.8	—	28.—	—
Az	9.8	—	—	9.9

L'acide a-b-parabromphényl-β-uréidopropionique se dissout à chaud assez facilement dans l'alcool; par le refroidissement il cristallise en aiguilles souvent aplaties. Il est très-peu soluble dans l'éther et dans la benzine, peu soluble dans l'eau chaude; il se dépose de sa solution dans ce dernier dissolvant sous la forme de petites tablettes. L'acide acétique

Digitized by Google

glacial le dissout assez facilement à chaud. Quand on chauffe l'acide dans un tube capillaire il commence à se décomposer à 229° en dégageant des gaz après s'être ramolli à une plus basse température. En chauffant l'acide avec une potasse caustique très concentrée une huile se condense dans le récipient qui se fige bientôt. Elle fut dissoute dans de l'acide chlorhydrique et précipitée de nouveau par de l'ammoniaque. Son point de fusion se trouvait de 59°—63°; c'était évidemment de la parabromaniline. L'amalgame de sodium réduit l'acide en solution alcaline en formant de l'acide phényluréidopropionique. Ces réactions, de même que la manière dont il a été préparé, établissent pour l'acide bromé la formule $CO<\begin{matrix}AzH\,.\,C_6H_4Br\\AzH-CH_2-CH_2-COOH\end{matrix}$. Nous avons examiné les sels de calcium et d'argent.

Le sel de calcium est très-volumineux; il se dépose quand on ajoute du chlorure de calcium à une solution aqueuse de l'acide neutralisée par de l'ammoniaque. Séché à 100° le sel est anhydre.

I. 0.2720 gr. donnèrent 0.1586 gr. AgBr et 0.0054 gr. Ag.
II. 0.4278 „ „ 0,0941 gr. $CaSO_4$.

Calculé pour $(C_{10}H_{10}BrAz_2O_3)_2$ Ca		Trouvé. I	Trouvé. II
Br	26.1	26.3	—
Ca	6.5	—	6.5

On obtient le sel d'argent en flocons en ajoutant de l'azotate d'argent à la solution aqueuse du sel ammonique. Séché à 100° le sel a présenté à l'analyse la composition $C_{10}H_{10}BrAz_2O_3Ag$.

I. 0.4720 gr. donnèrent (mélangés avec du $K_2Cr_2O_7$) 0.1152 gr. H_2O et 0.5249 gr. CO_2.
II. 0.3442 „ „ 0.1518 gr. AgBr et 0.0055 gr. Ag. en chauffant le sel avec de l'acide azotique fumant à 275° pendant trois heures.

Digitized by Google

Calculé pour $C_{10}H_{10}BrAz_2O_3Ag$.		Trouvé. I	Trouvé. II
C 30.5		30.3	—
H 2.5		2.7	—
Br 20.3	47.7	—	46.9
Ag 27.4			

En mélangeant l'hypobromite de potassium et l'acide phényluréidopropionique en solution alcaline en proportion de leurs poids moléculaires ils ne forment probablement que des traces d'acide phényluréidopropionique monobromé; il nous a été du moins impossible de l'isoler. Nous avons obtenu au contraire un acide dibromé quoiqu'en petite quantité. Nous avons opéré de la manière suivante. Après avoir mélangé l'hypobromite contenant un excès de potasse et de sel de potassium de l'acide phényluréidopropionique on ajouta un excès d'acide chlorhydrique au liquide alcalin; les acides précipités furent cristallisés d'abord à plusieurs reprises dans de l'alcool; puis on les traita à chaud avec de petites quantités d'eau. Le résidu fut dissous dans de l'eau bouillante et déposa par le refroidissement l'acide dibromophényluréidopropionique. Il cristallise en aiguilles qui fondent de 201°—202° en se décomposant. Elles furent séchées pour l'analyse de 90°—100°.

I. 0.4359 gr. donnèrent 0.5243 gr. CO_2 [1]).
II. 0.4185 „ „ 26 c.c. d'azote à $6^1/_2$° et sous une pression de 771 m.m.
III. 0.2301 „ „ 0.2238 gr. AgBr et 0.0076 gr. Ag.

Calculé pour $C_{10}H_{10}Br_2Az_2O_3$	Trouvé. I	Trouvé. II	Trouvé. III
C 32.8	32.8	—	—
H 2.7	—	—	—
Br 43.7	—	—	43.8
Az 7.7	—	7.6	—

1) Par suite d'un accident l'eau ne put être dosée.

Digitized by Google

En chauffant l'acide phényluréidopropionique dibromé avec de la potasse solide (1 partie d'acide sur 2 parties de potasse) on obtient une dibromaniline. Nous avons employé pour ces expériences un acide tant soit peu impur; la dibromaniline pouvait donc contenir de petites quantités d'aniline, de mono- et de tribromaniline [1]). Nous l'avons purifiée de la manière suivante [2]). Elle fut dissoute à chaud dans de l'acide chlorhydrique passablement concentré; on la sépara de cette manière de la tribromaniline insoluble dans ce liquide. La liqueur fut evaporée et l'on ajouta de l'eau chaude au résidu; celle-ci enleva les chlorhydrates d'aniline et de monobromaniline et décomposa le sel correspondant de la dibromaniline qui demeura non dissoute. Pour l'analyse la dibromaniline fut cristallisée à plusieurs reprises dans de l'alcool dilué; elle fut séchée sur de l'acide sulfurique.

0.2055 gr. donnèrent 0.2681 gr. AgBr et 0.0216 gr. Ag.

Calculé pour $C_6H_3Br_2.AzH_2$	Trouvé.
Br 63.7	63.3

La dibromaniline fond de 78°—81°. Le point de fusion et les propriétés de la substance prouvent que c'est l'o-p-dibromaniline; l'acide dont elle a été séparée est donc l'acide a-b-orthoparadibromphényl-β-uréidopropionique.

Quand on dissout 1 molécule d'acide phényluréidopropionique dans un excès d'alcali et quand on ajoute 3 molécules d'hypobromite de potassium on obtient un acide phényluréidopropionique tribromé; on peut le précipiter de la solution alcaline en ajoutant un excès d'acide chlorhydrique. En diminuant la quantité de l'hypobromite à 2 molécules le même acide est formé. Ceci tient à ce que l'hypobromite agit plus facilement sur les acides mono- et dibromés que

---

1) Voir p. 67.

2) Voir GRIESS, Annalen der Chemie und Pharmacie 121, p. 267.

Digitized by Google

sur l'acide phényluréidopropionique lui-même. Cette règle a été confirmée à plusieurs reprises pendant le cours de nos expériences; la formation de l'acide phenyluréidopropionique dibromé en est un exemple. On peut aussi obtenir l'acide tribromé en faisant agir l'hypobromite sur l'acide monobromé ou sur l'acide dibromé; la manière de préparation décrite en premier lieu est cependant préférable. Nous avons purifié l'acide tribromé en le cristallisant dans de l'acide acétique glacial. Il fut analysé après avoir été séché de 90°—100°.

I. 0.3941 gr. donnèrent 0.0774 gr. H_2O et 0.3926 gr. CO_2.
II. 0.2937 „ „ 0.3568 gr. AgBr et 0.0067 gr. Ag.
III. 0.5163 „ „ 28 c.c. d'azote à 12° et sous une pression de 754 m.m.

Calculé pour $C_{10}H_9Br_3Az_2O_3$.		Trouvé. I.	II.	III.
C	27.—	27.2	—	—
H	2.—	2.2	—	—
Br	53.9	—	53.4	—
Az	6.3	—	—	6.4

Chauffé lentement dans un tube capillaire cet acide fond de 219°—220° en se décomposant; en chauffant plus rapidement le point de fusion peut être trouvé à une température plus élevée de quelques degrés. L'acide est peu soluble dans l'eau, dans la benzine et dans l'éther. Il se dissout plus facilement dans l'alcool et dans l'acide acétique glacial; par le refroidissement il se dépose en aiguilles.

L'amalgame de sodium réduit l'acide tribromé avec formation de l'acide phényluréidopropionique. En distillant l'acide tribromé (1 partie) avec de la potasse solide (2 parties) on obtient une aniline tribromée. Après l'avoir lavée avec de l'acide chlorhydrique très-étendu, elle fut cristallisée à plusieurs reprises dans de l'alcool dilué; elle se dépose de ce dissolvant en aiguilles. Séchée de 90°—100° elle a présenté, à l'analyse la composition $C_6H_2Br_3.AzH_2$.

Digitized by Google

I. 0.1906 gr. donnèrent 0.3200 gr. AgBr et 0.0041 gr. Ag.
II. 0.5348 „ „ 19 c.c. d'azote à 10° et sous une pression de 758 m.m.

Calculé pour $C_6H_2Br_3.AzH_2$		Trouvé. I.	II.
Br	72.7	73.—	—
Az	4.3	—	4.2

L'aniline tribromée fond de 122°—124°. Ce point de fusion surpasse de quelques degrés celui qui a été trouvé pour l'aniline tribromée symétrique [1]; nous sommes d'avis, que l'on ne doit pas attacher grande importance à cette différence et que notre substance est bien la tribromaniline symétriqne. L'acide décrit en dernier lieu est donc l'acide a-b-sym.-tribromphényl-β-uréidopropionique.

Nous devons la partie expérimentale de ce travail presque tout entière à M.M. Van Breukeleveen; nous le remercions bien sincèrement de son zèle et de son dévouement.

Amsterdam, Janvier 1890.

---

1) D'après M.M. Fittig et Buechner (Annalen der Chemie und Pharmacie 188, p. 26) la tribromaniline symétrique fond de 119°—120°.

Digitized by Google

Propyl- et Isopropylnitramine et leurs dérivés.

PAR M. J. C. A. SIMON THOMAS.

INTRODUCTION.

Dans le cours de ses recherches sur les nitramines M. FRANCHIMONT a aussi préparé les nitramines acides, c. à d. les corps, dont un des atomes d'H de la nitramine: $AzH_2 - AzO_2$ est seul substitué par un groupe alkyle. Ces corps ont un caractère acide; on peut en faire des dérivés métalliques, qui par réaction avec des combinaisons halogénées peuvent donner des nitramines disubstituées.

C'est en suivant la méthode, que M.M. FRANCHIMONT et KLOBBIE [1]) ont employée pour la préparation de la méthylnitramine, que je me suis procuré la propyl- et l'isopropylnitramine, afin d'étudier les propriétés de ces homologues et d'examiner, quels radicaux organiques on peut y introduire en faisant réagir des combinaisons halogénées sur les dérivés métalliques.

Dans cette recherche il me fallait de grandes quantités de propyl- et d'isopropylamine et pour la préparation de ces amines je me suis servi avec avantage de la méthode des M.M. HOOGEWERFF et VAN DORP [2]), qui est une modification de la méthode de M. HOFMANN pour se procurer les

---

1) Ce Recueil VII, 353.

2) Ce Recueil V, 252 et VI, 373.

Digitized by Google

amines par l'action du brome et de la potasse sur les amides.

En opérant suivant le procédé de ces messieurs, le rendement en amine est très satisfaisant, 80—90 % de la quantité, que la théorie exige, et les amines ne contiennent que des traces d'ammoniaque [1]).

Pour la préparation de l'isopropylamine on peut aussi suivre la méthode de M. Goldschmidt [2]) qui a obtenu l'isopropylamine par la réduction de l'acétoxime, mais dans ce cas le rendement en amine est faible, seulement 25 % de la quantité, que la théorie exige, et l'amine contient beaucoup d'ammoniaque.

PRÉPARATION DE PROPYL- ET D'ISOPROPYLNITRAMINE.

Comme je l'ai déjà dit dans l'introduction, j'ai préparé ces corps suivant la méthode de M.M. Franchimont et Klobbie par nitration des uréthanes propyliques et décomposition des produits nitrés par l'ammonique.

D'après Schreiner [3]) on obtient ces uréthanes en faisant réagir les amines en solution aqueuse sur le chloroformiate de méthyle ou d'éthyle; j'ai employé le chloroformiate de méthyle et en refroidissant je l'ai ajouté à une solution aqueuse de l'amine d'environ 25 %. Le produit fut épuisé par l'éther, la solution éthérée séchée et distillée. Après distillation fractionnée j'obtins l'uréthane, bouillant entre un ou deux degrés, et le rendement fut 80 à 85 % de la quantité, que la théorie exige.

Le propylamidoformiate de méthyle $C_3H_7AzH.CO_2.CH_3$ est un liquide incolore, d'une faible odeur péné-

1) Voir pour les détails: Propyl- et Isopropylnitramine, Thèse pour obtenir le grade de docteur en chimie, par J. C. A. Simon Thomas, Leide, 1890.

2) Berl. Ber. XX, 728.

3) Journ. f. prakt. Chem. [2] 21, 214.

Digitized by Google

trante, bouillant à 180° sous une pression de 755 mm. Le poids spécifique est de 0.992 à 15°. Les analyses donnèrent le résultat suivant:

I.	0.2164 gr.	donnèrent	23.4 cc. d'Az à 18°, pression 750 mm. à 0°.
II.	0.2385 „	„	0.451 gr. CO_2 et 0.210 gr. H_2O.
III.	0.251 „	„	0.4743 gr. CO_2 et 0.2169 gr. H_2O.
IV.	0.2133 „	„	0.4028 gr. CO_2 et 0.1874 gr. H_2O.

Donc:	Trouvé.			Calculé.	
I.	II.	III.	IV.		
—	51.62	51.54	51.50	C	51.28
—	9.78	9.60	9.76	H	9.40
12.32	—	—	—	Az	11.97

L'isopropylamidoformiate de méthyle $(CH_3)_2 . CHAzH . CO_2 . CH_3$ est aussi un liquide incolore d'une faible odeur pénétrante, bouillant à 165°.5 sous une pression de 760 mm. Le poids spécifique est de 0.981 à 15°. C'est donc à la même température un centième plus bas que celui de son isomère. Les analyses donnèrent le résultat suivant:

I.	0.2138 gr.	donnèrent	23.4 cc. d'Az à 24°, pression 753.5 mm. à 0°.
II.	0.2396 „	„	0.4462 gr. CO_2 et 0.2091 gr. H_2O.
III.	0.2532 „	„	0.4723 gr. CO_2 et 0.2198 gr. H_2O.

Donc:	Trouvé.		Calculé.	
I.	II.	III.		
—	50.79	50.87	C	51.28
—	9.69	9.68	H	9.40
12.17	—	—	Az	11.97

Pour les nitrer les uréthanes furent dissous dans l'acide azotique réel, dont on peut borner la quantité jusqu'à trois ou quatre fois celle du poids de l'uréthane. Ici j'ai remarqué la première différence entre les dérivés propylique et

Digitized by Google

et isopropylique. Tandisque, pour éviter l'oxydation, il suffit pour le premier de refroidir avec de l'eau et d'ajouter goutte à goutte l'uréthane à l'acide azotique en secouant continuellement, il est nécessaire pour l'autre de refroidir avec de la glace, et d'ajouter l'uréthane très lentement à l'acide azotique en secouant sans cesse. Quand on ne prend pas ces précautions, une oxydation commence à se produire et peut devenir tellement violente, qu'on perd tout le produit. Probablement c'est l'atome d'H du groupe (CH) de l'isopropyluréthane, qui est la cause de cette facile oxydation.

La solution dans l'acide azotique fut versée sur des cristaux de carbonate de soude, qui étaient seulement couverts d'un peu d'eau, en refroidissant. Il se sépara un liquide de teinte jaunâtre, et la solution fut épuisée par l'éther. La solution éthérée fut filtrée, l'éther distillé et le résidu placé sur l'acide sulfurique pour le sécher complètement.

De cette manière j'obtins le dérivé nitré immédiatement en état de pureté, et le rendement fut très satisfaisant: 80 à 90 % de la quantité que la théorie exige.

Le propylnitramidoformiate de méthyle: $C_3H_7Az<^{AzO_2}_{CO_2 \cdot CH_3}$ fut obtenu comme un liquide, presque incolore d'un odeur douce, particulière, il ne se solidifie pas même à — 20°.

Les analyses donnèrent le résultat suivant:

I. 0.3195 gr. donnèrent 49.8 c.c. d'Az à 20°, pression 752 m.m. à 0°.
II. 0.3073 „ „ 0.4163 gr. CO_2 et 0.1899 gr. H_2O.
III. 0.2923 „ „ 0.3988 gr. CO_2 et 0.1692 gr. H_2O.

Donc:	Trouvé.			Calculé.	
	I.	II.	III.		
	—	36.95	37.21	C	37.04
	—	6.87	6.43	H	6.17
	17.64	—	—	Az	17.28

Digitized by Google

Le poids spécifique est de 1.187 à 15°. Le corps n'est pas à distiller sans décomposition. Quand on le chauffe en tube capillaire dans un bain de paraffine, un dégagement de gaz commence à 139°, mais on peut le chauffer jusqu'à 200°, sans qu'il fasse explosion.

L'isopropylnitramidoformiate de méthyle: $(CH_3)_2 - CHAz < \begin{matrix} AzO_2 \\ CO_2CH_3 \end{matrix}$ fut aussi obtenu comme un liquide incolore de la même odeur que son isomère.

Les analyses donnèrent le résultat suivant:

I. 0.2466 gr. donnèrent 38.6 c.c. d'Az à 25°, pression 759 m.m. à 0°.
II. 0.2199 „ „ 0.2917 gr. CO_2 et 0.1309 gr. H_2O.
III. 0.278 „ „ 0.3769 gr. CO_2 et 0.1624 gr. H_2O.

Donc:	Trouvé.				Calculé.
	I.	II.	III.		
	—	36.64	36.97	C	37.04
	—	6.61	6.49	H	6.17
	17.44	—	—	Az	17.28

Le poids spécifique est de 1.1585 à 15° et beaucoup plus bas donc que celui de son isomère. Comme celui-ci il ne peut être distillé sans décomposition. Son point de décomposition est à 120° et le dégagement de gaz devient très fort de 130—140°, mais il ne fait pas explosion.

Pour convertir les nitro-uréthanes en nitramines elles furent dissoutes dans l'éther, et un courant d'ammoniaque sec fut dirigé dans cette solution. La combinaison de l'ammoniaque avec la propylnitramine se précipita comme une masse cristalline, qn'il était facile de filtrer et de laver à l'éther pour enlever l'uréthane méthylique.

Au contraire la combinaison de l'ammoniaque avec l'isopropylnitramine se sépara comme une masse gélatineuse, qui absorba beaucoup d'éther, et qu'il était par conséquent très difficile à purifier.

Digitized by Google

Le remplacement de l'éther par le chloroforme ou la benzine ne donna pas de meilleurs résultats.

La combinaison des nitramines avec l'ammoniaque fut décomposée par l'acide sulfurique dilué (1 mol. d'acide et 10 vol. d'eau) et la nitramine fut extraite par l'éther. Après évaporation de l'éther les nitramines restèrent comme des liquides, qui, même en les plaçant sur l'acide sulfurique, ne cristallisèrent pas à la température ambiante.

De cette manière la propylnitramine fut obtenue directement à l'état de pureté, comme le prouvent les analyses:

I. 0.2485 gr. donnèrent 58.6 c.c. d'Az à 22°.5, pression 756 m.m. à 0°.
II. 0.2784 „ „ 64 c.c. d'Az à 18°, pr. 760 m.m. à 0°.
III. 0.2668 „ „ 0.3368 gr. CO_2 et 0.1904 gr. H_2O.
IV. 0.2408 „ „ 0.3054 gr. CO_2 et 0.1754 gr. H_2O.

Donc:	Trouvé.					Calculé.
	I.	II.	III.	IV.		
	—	—	34.54	34.58	C	34.62
	—	—	7.93	8.09	H	7.69
	26.46	26.55	—	—	Az	26.92

L'isopropylnitramine au contraire n'était pas pure, comme le prouvèrent les analyses, et sans doute c'est la difficulté d'en dégager tout l'uréthane méthylique, qui en est la cause:

I. 0.273 gr. donnèrent 61.2 c.c. d'Az à 22.°5, pression 766 m.m. à 0°.
II. 0.238 „ „ 54 c.c. d'Az à 22°.5, pression 764 m.m. à 0°.
III. 0.2698 „ „ 61.5 c.c. d'Az à 23°, pression 762 m.m. à 0°.
IV. 0.2986 „ „ 0.3742 gr. CO_2 et 0.2143 gr. H_2O.

Donc:	Trouvé.					Calculé.
	I.	II.	III.	III.		
	—	—	—	34.18	C	34.62
	—	—	—	7.97	H	7.69
	25.55	25.78	25.76	—	Az	26.92

Digitized by Google

Pour la purifier complètement elle fut convertie en son dérivé potassique par dissolution dans une solution aqueuse de carbonate de potassium, qu'elle décompose en dégageant de l'acide carbonique. L'uréthane méthylique resta libre et fut extrait par l'éther. Cet éther laissa après évaporation une petite quantité d'un liquide, qui se solidifia partiellement et qui donna avec des dissolutions alcooliques de potasse et de nitrate d'argent la réaction des uréthanes de M. MULDER[1]).

Le dérivé potassique fut décomposé de nouveau par l'acide sulfurique dilué et alors les analyses prouvèrent, que l'isopropylnitramine était obtenue à l'état de pureté:

I. 0.2664 gr. donnèrent 63.6 c.c. d'Az à 22°, pression 762 m.m. à 0°.
II. 0.2815 „ „ 0.3565 gr. CO_2 et 0.2028 gr. H_2O.
III. 0.2433 „ „ 0.3087 gr. CO_2 et 0.172 gr. H_2O.

Donc:	Trouvé.			Calculé.	
	I.	II.	III.		
	—	34.68	34.60	C	34.62
	—	8.03	7.85	H	7.69
	27.12	—	—	Az	26.92

PROPYLNITRAMINE. $CH_3.CH_2.CH_2.AzH.AzO_2$.

Ce corps, préparé de la manière indiquée, ne peut être distillé sous la pression ordinaire. Sous une pression de 40 m.m. il distille sans décomposition de 128°—129°; un dosage d'azote du produit complètement incolore et presque inodore fournit le résultat suivant.

0.2065 gr. donnèrent 47.4 c.c. d'Az à 18° et 766 m.m.

Donc:	Trouvé.		Calculé.
	26.73	% d'Az	26.92

1) Ce Recueil VI, 180.

Digitized by Google

Par la distillation le poids spécifique et la température de décomposition ont un peu haussé. Le poids spécifique fut trouvé de 1.102 à 15°; chauffée à 142° la propylnitramine dégage des gaz, rapidement à 150°. Par le refroidissement au moyen d'un mélange d'acide carbonique solide et d'éther, elle se cristallise et le point où elle fond fut trouvé entre — 23° et — 21°. Elle ne se colore pas sous l'influence de la lumière.

Elle est peu soluble dans l'eau, néanmoins cette solution a une réaction nettement acide sur le papier de tournesol; elle peut être mélangée en chaque proportion à l'alcool et à l'éther. Elle décompose les carbonates avec dégagement de CO_2.

Le dérivé potassique, obtenu en dissolvant la nitramine dans la quantité exactement suffisante de potasse alcoolique et en le précipitant par l'éther, se présente sous forme de petites plaques nacrées.

Le dosage de potassium fournit le résultat suivant:

0.316 gr. donnèrent 0.194 gr. de K_2SO_4.

Donc:	Trouvé.	Calculé pour $C_3H_7.AzK.AzO_2$
	27.52 % de K	27.47

Ce composé est un peu hygroscopique; 1.0858 gr. exposé sur un verre de montre à l'air du laboratoire augmentait en 24 heures de 0.078 gr. Chauffé sur une lame de platine, il s'enflamme en produisant une faible explosion.

Sa solution dans l'eau a une réaction alcaline au papier de tournesol et donne avec une solution de $AgAzO_3$ un précipité blanc; avec celle de $CuSO_4$ un précipité bleu floconneux, avec $HgCl_2$ un précipité lourd cristallisé, et de l'eau mère se déposent, après quelque temps, de petites plaques luisantes; avec Fe_2Cl_6 se forment des flocons rouge-brun, avec $Pb(AzO_3)_2$ on obtient un précipité blanc, floconneux, avec $ZnSO_4$ un précipité blanc, gélatineux, tandis que avec $CaCl_2$ et $BaCl_2$ aucun précipité ne se montre même après quelque temps.

Digitized by Google

Le dérivé argentique, recristallisé par l'eau bouillante, se présenta sous forme d'aiguilles très fines. Un dosage d'argent fut fait en le dissolvant dans l'eau à l'aide de quelques gouttes d'acide azotique, et en y ajoutant de l'acide chlorhydrique; il fournit le résultat suivant:

0.1915 gr. donnèrent 0.1301 gr. d'AgCl.

Donc:	Trouvé.	Calculé pour $C_3H_7Az.Ag.AzO_2$.
	51.09 % d'Ag	51.18

Ce dérivé noircit à la lumière. Chauffé sur une lame de platine il détone assez fortement.

Le dérivé plombique est très probablement souillé de produits basiques, car les dosages de plomb donnèrent toujours un excédent.

Le dérivé mercurique, recristallisé par l'eau, fournit des prismes durs et transparents.

La combinaison de la nitramine avec l'ammoniaque perd très facilement de l'ammoniaque, de sorte que les dosages ne donnèrent pas de résultats suffisants.

ISOPROPYLNITRAMINE $\begin{matrix} CH_3 \\ >CH \\ CH_3 \end{matrix} —AzH.AzO_2$.

Le corps brut, obtenu de la manière indiquée, fut distillé sous une pression de 10 mm.; il bout alors de 90°—91°. Par cette opération le point de fusion et le poids spécifique montent un peu. Le produit distillé est complètement incolore; un dosage d'azote fournit le résultat suivant:

0.290 gr. donnèrent 68 cc. d'Az à 14° et 752 mm.

Donc:	Trouvé.	Calculé.
	27.29 % d'Az	26.92

Le poids spécifique est de 1.098 à 15° et ne diffère donc que très peu de celui de l'isomère. Le point de fusion se

Digitized by Google

trouve à — 4°, il cristallise par le refroidissement en de longues et fines aiguilles.

Il se décompose à 150° avec dégagement de gaz, plus rapidement encore à 160°. Il est même possible que dans la distillation dans le vide, un commencement de décomposition a lieu, mais insignifiant en tout cas.

L'isopropylnitramine ne se colore pas à la lumière. Elle est peu soluble dans l'eau mais pourtant cette solution a une réaction acide. Elle peut être mélangée en chaque proportion à l'alcool et à l'éther.

Elle décompose les carbonates avec dégagement de CO_2.

Le dérivé potassique fut préparé de la même façon que son isomère (p. 76). Il se sépara d'abord à l'état liquide mais prit après quelque temps la forme solide; du liquide mère il s'en déposa plus tard une petite quantité en de longues et fines aiguilles. Un dosage de potassium fournit le résultat suivant:

0.3148 gr. donnèrent 0.1918 gr. K_2SO_4.

Donc:	Trouvé.	Calculé pour $C_3H_7AzK.AzO_2$.
	27.31 % de K	27.47

Ce composé est très hygroscopique; à l'air ordinaire il devient immédiatement humide et en 24 heures il est complètement liquéfié. En le chauffant sur une lame de platine il détone.

Sa solution aqueuse a une réaction alcaline et donne avec une solution de $AgAzO_3$ un précipité blanc, floconneux, très volumineux; avec celle de $Pb(AzO_3)_2$ un précipité blanc, floconneux, se dissolvant dans beaucoup d'eau à la température ordinaire, avec $CuSO_4$ un précipité bleu clair non soluble dans l'eau, même à chaud; avec Fe_2Cl_6 des flocons rouge-brun; avec $HgCl_2$ il produit un précipité blanc, cristallisé, se dissolvant dans l'eau chaude et cristallisant en plaques minces.

Digitized by Google

Le dérivé argentique se dissout dans l'eau bouillante en se décomposant un peu; par le refroidissement il se sépare en plaques minces. Un dosage d'argent fournit le résultat suivant:

0.186 gr. donnèrent 0.126 gr. d'AgCl.

Donc:	Trouvé.	Calculé pour $C_3H_7.Az.Ag.AzO_2$.
	50.98 % d'Ag	51.18

Il noircit à la lumière. Chauffé sur une lame de platine il détone.

La combinaison de l'isopropylnitramine avec l'ammoniaque forme toujours une gelée, que je n'ai pu obtenir dans un état propre à l'analyse.

ACTION DES DÉRIVÉS HALOGÉNÉS D'HYDROCARBURES SUR LES DÉRIVÉS MÉTALLIQUES DES DEUX PROPYLNITRAMINES ISOMÈRES.

Dipropylnitramine. Ce corps fut obtenu en faisant réagir soit le bromure de propyle sur le dérivé potassique, soit l'iodure de propyle sur le dérivé argentique de la propylnitramine; dans ce dernier cas le rendement était suffisant.

En dissolvant la propylnitramine dans la quantité calculée de potasse alcoolique de 10 %[1]), en y ajoutant la quantité calculée de bromure de propyle et en chauffant le mélange à un réfrigérant ascendant, on voit après quelque temps du bromure de potassium se séparer et au bout de 8 heures la réaction semblait terminée. Par distillation on chasse l'alcool qui cependant peut entrainer une petite partie de la dipropylnitramine. Le résidu contenait de la propylnitramine libre et fut traité avec une faible solution aqueuse de potasse puis épuisé par l'éther. Après évaporation de celui-ci

1) Une partie du dérivé potassique se sépare dans ces conditions.

Digitized by Google

et dessiccation du résidu liquide sur l'acide sulfurique, je l'ai distillé sous pression ordinaire, ce qui ne se fait pas sans décomposition.

La majeure partie passant de 224—226° (non corrigé) fournit par l'analyse des chiffres, suffisant à démontrer que la dipropylnitramine était obtenue mais indiquant en même temps qu'elle n'était pas pure.

49.72 % C, 9.90 % H et 18.99 % Az au lieu de 49.32 C, 9.59 H et 19.18 Az.

L'iodure de propyle réagit violemment sur le dérivé argentique de la propylnitramine. Pour modérer la réaction j'ai versé une couche d'éther sur le dérivé argentique et ajouté lentement la quantité calculée de l'iodure. A la fin j'ai chauffé encore quelque temps au bain-marie. Après filtration, évaporation de l'éther et dessiccation du résidu liquide sur l'acide sulfurique le rendement brut était d'environ 90 %, car 19 gr. du dérivé argentique et 17 gr. de l'iodure fournirent 12 gr. du produit au lieu de 13. Pour le purifier il fut soumis à une distillation fractionnée sous une pression de 10 mm.; le thermomètre placé entièrement dans la vapeur indiquait 76—79°. Il passa un liquide incolore, qui même dans un mélange d'acide carbonique solide et d'éther ne se solidifia pas.

0.216 gr. donnèrent 36.8 cc. d'Az à 13° et 736 mm.
0.2216 „ „ 0.1982 gr. H_2O et 0.4038 gr. CO_2.

Donc:	Trouvé.		Calculé pour $(C_3H_7)_2Az.AzO_2$.
	49.69	C	49.32
	9.94	H	9.59
	19.49	Az	19.18

Propylisopropylnitramine. Pour sa préparation on employa les mêmes méthodes que pour son isomère précédent. Dans l'emploi du dérivé potassique le rendement ne s'élève pas même à un tiers de la quantité calculée. Mais même en prenant le dérivé argentique le rendement

Digitized by Google

en produit brut n'est que d'environ 70 %. Il est plus que probable que la facilité avec laquelle l'iodure d'isopropyle se scinde en HJ et en propylène en est la cause, car en exécutant la réaction sous le toluène on remarque un dégagement de gaz, se composant de protoxyde d'azote et d'une faible quantité d'un hydrocarbure non saturé, absorbable par l'acide sulfurique.

La propylisopropylnitramine est un liquide incolore, d'une faible odeur éthérique. Distillée sous une pression de 10 mm. elle passe entre 65° et 68° (Thermomètre dans la vapeur). Elle ne se solidifie pas dans un mélange d'acide carbonique solide et d'éther.

Les premiers dosages de carbone et d'hydrogène et celui de l'azote furent faits avec le corps préparé avec le dérivé potassique, le troisième avec le produit du dérivé argentique.

0.2032 gr. donnèrent 34.6 cc. d'Az à 21° et 764 mm.
0.2166 „ „ 0.191 gr. H_2O et 0.3894 gr. CO_2.
0.2347 „ „ 0.2074 „ „ „ 0.422 „ „

Donc:	Trouvé.			Calculé pour
	I.	II.		$(C_3H_7)_2Az.AzO_2$.
	49.03	49.04	C	49.32
	9.79	9.82	H	9.59
	19.49		Az	19.18

C'est le premier exemple d'une nitramine mixte aliphatique. Elle peut être obtenue aussi avec le dérivé argentique de l'isopropylnitramine et l'iodure de propyle; dans cette réaction il ne se dégage pas de gaz.

Benzylpropylnitramine. Ce corps se produit en chauffant une solution alcoolique du dérivé potassique de la propylnitramine avec du chlorure de benzyle; le rendement est faible et le produit n'est pas absolument pur. Séparée et purifiée comme les précédentes cette nitramine contenait encore une faible trace de chlore.

Elle distillait sous une pression de 40 mm. entre 200°

Digitized by Google

et 205° et était légèrement colorée en jaune. Par le refroidissement elle se prit en masse dure, dont le point de fusion se trouva entre 8° et 10°. L'analyse fournit les résultats suivants:

0.2748 gr. donnèrent 34.1 cc. d'Az à 20° et 766 mm.
0.3059 „ „ 0.204 gr. H_2O et 0.6954 gr. CO_2.

Donc:	Trouvé.		Calculé pour $\begin{matrix} C_6H_5.CH_2 \\ CH_3.CH_2.CH_2 \end{matrix} > Az.AzO_2$.
	62.00	C	61.86
	7.44	H	7.22
	14.31	Az	14.43

Di-isopropylnitramine. En faisant réagir l'iodure d'isopropyle sur le dérivé argentique de l'isopropylnitramine, placé sous de l'éther, il se dégage une quantité notable de gaz consistant presqu'entièrement en protoxyde d'azote. Le rendement en diisopropylnitramine est très faible et le produit est souillé par l'isopropylnitramine, il faut donc le traiter par une faible solution de potasse caustique, reprendre par l'éther et sécher. Par une distillation fractionnée sous pression réduite on finit par la purifier complètement. C'est un liquide incolore qui ne se solidifie pas dans un mélange d'acide carbonique solide et d'éther. Sous une pression de 10 mm. elle distille entre 55° et 57° (Thermomètre dans la vapeur).

Voici le résultat des analyses:

0.2351 gr. donnèrent 39.2 cc. d'Az à 18° et 766 mm.
0.2214 „ „ 0.1988 gr. H_2O et 0.4005 gr. CO_2.
0.2613 „ „ 0.2293 „ „ „ 0.472 „ „

Donc:	Trouvé.			Calculé pour $(C_3H_7)_2Az.AzO_2$.
	49.34	49.30	C	49.32
	9.98	9.75	H	9.59
	19.41		Az	19.18

Digitized by Google

J'ai fait encore réagir l'iodure de propyle et le chlorure de benzyle sur le dérivé argentique de l'isopropylamine; quoique je n'aie pas isolé les produits, j'ai pu aisément constater que la double décomposition a lieu sans aucun dégagement de gaz. Celui-ci se montre donc seul dans l'emploi de l'iodure d'isopropyle, qui doit en être la cause, ainsi qu'il a été dit p. 81.

ACTION DU CHLORURE DE PICRYLE SUR LES DÉRIVÉS MÉTALLIQUES DES NITRAMINES ACIDES.

Le dérivé argentique de la propylnitramine fut traité avec une solution de chlorure de picryle dans le toluène, d'abord à froid puis à chaud, mais je n'ai pu constater aucune réaction; il n'y avait pas de dégagement de gaz et j'ai pu aisément retrouvrer les deux corps employés, tandisque je n'ai pas trouvé de chlorure d'argent.

Puisque le dérivé argentique est un peu soluble dans l'alcool je l'ai fait encore réagir sur le chlorure de picryle en solution alcoolique et j'ai chauffé pendant trois heures. Il avait noirci et contenait en effet du chlorure d'argent. La solution alcoolique fournit des cristaux d'un jaune foncé; mais ces cristaux n'avaient ni l'apparence, ni le point de fusion de la trinitrophénylpropylnitramine qui comme on le sait a été obtenue par M. v. Romburgh [1]) sous forme de plaques jaune clair se fondant à 97°. Les cristaux que j'avais obtenus ne fondaient pas encore à 250°. J'ai reconnu qu'ils se composaient de picrate d'argent.

Enfin j'ai fait réagir le dérivé potassique sur le chlorure de picryle en solution alcoolique. Le liquide se colora en

---

1) Ce Rec. IV, 192.

Digitized by Google

rouge et sépara après quelque temps des cristaux jaunes, qui lavés avec un peu d'eau et d'alcool et séchés ne fondaient pas encore à 250°. Chauffée sur une lame de platine ils détonent fortement; je les ai reconnus pour du picrate de potassium.

Ce résultat m'étonna beaucoup car M. v. Romburgh [1]) avait obtenu immédiatemeut la trinitrophénylméthylnitramine en faisant réagir le chlorure de picryle sur le dérivé potassique de la méthylnitramine en solution alcoolique. J'ai vérifié ce fait, en opérant dans les mêmes conditions où j'avais fait réagir la propylnitramine, c'est à dire en employant un alcool de 90 %, j'obtins de beaux cristaux de trinitrophénylméthylnitramine fondant à 127°,

Il résulte de ceci que la solution alcoolique du dérivé potassique de la propylnitramine se conduit comme si elle se composait de KOH et de propylnitramine libre. Aussi en examinant le liquide dans lequel s'était déposé le picrate de potassium, j'ai retrouvé la propylnitramine.

Quant aux autres nitramines acides j'ai examiné encore l'éthylnitramine et l'isopropylnitramine, mais ils ne m'ont fourni que du picrate de potassium en faisant réagir les solutions alcooliques de leurs dérivés potassiques sur le chlorure de picryle.

Il parait donc qu'en solution alcoolique le dérivé potassique de la méthylnitramine seul subsiste, et on peut en déduire que le caractère acide de la méthylnitramine est plus prononcé que de ses homologes.

L'α-bromodinitrobenzine 1.2.4. ne réagit pas du tout sur le dérivé potassique de la propylnitramine en solution alcoolique même à chaud.

---

1) Ce Rec. VIII, 215.

Digitized by Google

ACTION DE CHLORURES D'ACIDES SUR LE DÉRIVÉ ARGENTIQUE DE LA PROPYLNITRAMINE.

Déjà MM. Franchimont et Klobbie [1]) avaient indiqué que cette réaction ne se passe pas d'une manière assez simple. J'ai tâché d'y jeter quelque jour.

En premier lieu je me suis servi de chlorure d'acétyle débarassé autant que possible d'acide chlorhydrique, par une longue ébullition et distillation sur le sodium. Aussi dans mes expériences j'ai pris tous les soins possibles pour empêcher l'accès de l'humidité. Si l'on fait arriver lentement le chlorure d'acétyle sur le dérivé argentique de la propylnitramine, qui se trouve sous de l'éther bien sec, une vive réaction a lieu immédiatement. On chauffa ensuite quelque temps au bain-marie, on filtra, et vaporisa l'éther. Le résidu qui avait l'odeur de l'anhydride acétique fut placé dans le vide sur de la potasse caustique; il diminua beaucoup, perdit son odeur mais le peu qui en restait fournit dans un dosage d'azote des chiffres se rapprochant de ceux qu'exige la propylnitramine elle-même. Dans une autre expérience on traita le résidu avec une faible solution de carbonate de potassium et avec de l'eau et on le sécha sur l'acide sulfurique. Le liquide ainsi obtenu présenta aussi les principaux caractères de la propylnitramine, et environ la même teneur en azote. Le chlorure d'argent fut bouilli avec de l'eau et on retrouva alors environ un tiers de la quantité employée du dérivé argentique, qui se cristallisa par le refroidissement.

La réaction du chlorure d'acétyle sur le dérivé argentique est accompagnée d'un fort dégagement de gaz se composant principalement de protoxyde d'azote; un huitième du volume environ est soluble dans l'acide sulfurique, décolore l'eau de brome, brûle avec une flamme claire et semble être du

---

1) Ce Rec. VIII, 297.

Digitized by Google

propylène, ainsi qu'il a été démontré dans une expérience où le toluène fut employé comme dissolvant; 1.2 gr. du dérivé argentique fournirent 70 cc. de gaz. En admettant qu'un troisième resta inattaqué on aurait pu obtenir 84 cc. de protoxyde d'azote, si la décomposition de la combinaison cherchée — l'acétylpropylnitramine — eût eu lieu selon l'équation suivante:

$$\begin{matrix} CH_3CO \\ C_3H_7 \end{matrix} > Az - AzO_2 = \begin{matrix} CH_3 - CO \\ C_3H_7 \end{matrix} > O + Az_2O.$$

Dans ce cas là l'acétate de propyle devrait se former comme second produit et en effet en distillant prudemment l'éther dans lequel la réaction s'était accomplie, j'obtins une petite quantité d'un corps distillant entre 97° et 105° et dont l'odeur rappella celle d'un éther acétique. Je n'ai cependant pas réussi par distillation fractionnée à en isoler l'acétate de propyle absolument pur, en quantité suffisante pour l'identifier.

En second lieu j'ai employé le chlorure de benzoyle. La réaction se passe de la même façon qu'avec le chlorure d'acétyle; il y a dégagement de gaz consistant en protoxyde d'azote et d'un huitième de propylène; la quantité dégagée de Az_2O est moindre qu'une molécule par molécule du dérivé argentique.

Dans ce cas j'ai réussi à isoler par distillation fractionnée de l'éther, sous lequel la réaction avait eu lieu, un corps bouillant entre 223° et 226°, d'une odeur faible mais agréable et donnant à l'analyse le résultat suivant:

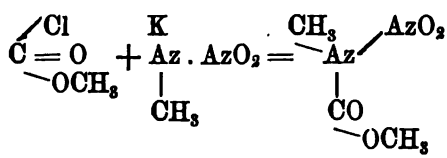
I. 0.2579 donnèrent 0.1743 gr. H_2O et 0.6879 gr. CO_2.
II. 0.2345 „ 0.1565 „ „ „ 0.628 „ „

Donc:	Trouvé.		Calculé pour	
	I.	II.	$C_6H_5 . COOC_3H_7$.	
	72.75	73.03	C	73.17
	7.51	7.42	H	7.32

Digitized by Google

C'est donc le benzoate de propyle et la formation de ce corps, ainsi que du protoxyde d'azote, dans la réaction entre le chlorure de benzoyle et le dérivé argentique de la propylnitramine, trouve une explication lorsqu'on admet que la benzoylpropylnitramine se dédouble au moment même de sa formation.

En troisième lieu j'ai fait réagir le chloroformiate de méthyle; d'abord parce que ce corps, qui contient le même groupement $C{=}O$ ($\diagdown Cl$) que les chlorures d'acides, peut être considéré comme le chlorure de l'acide méthylcarbonique; ensuite parce que MM. Franchimont et Klobbie [1]) avaient facilement obtenu avec le dérivé potassique de la méthylnitramine le méthylnitramidoformiate méthylique selon l'équation:



J'ai employé le dérivé argentique de la propylnitramine et j'ai constaté qu'à la température ordinaire aucune réaction ne se produit avec le chloroformiate méthylique dilué avec du toluène ou de l'éther. En chauffant une réaction a lieu accompagnée d'un faible dégagement de gaz; lorsque j'avais employé l'éther comme dissolvant la réaction n'était que peu avancée après cinq heures de chauffage, mais suffisamment pour que je pusse constater la formation du propylnitramidoformiate de méthyle. En employant le toluène comme dissolvant la réaction semble se passer plus facilement, peut-être parce qu'on opère alors à une température plus élevée.

J'ai encore tâché de faire réagir le bromacétate éthylique sur le dérivé argentique de la propylnitramine tantôt dilué

1) Ce Rec. VIII 297.

Digitized by Google

de toluène tantôt d'éther. Il faut chauffer pour qu'une réaction ait lieu, il ne se dégage pas de gaz mais la réaction est tellement lente qu'après deux jours il ne s'est formé que de très petites quantités de bromure d'argent.

RÉSUMÉ.

Quant aux propriétés physiques des corps décrits dans ce mémoire on voit par le tableau suivant que les points d'ébullition des composés propyliques normaux sont toujours plus élevés que ceux des combinaisons isopropyliques, d'accord avec ce qu'on trouve en général.

Tableau I.

Point d'ébullition		Nom.
propyle.	isopropyle.	
180°	165°.5	— amidoformiate méthylique.
128-129° (40 mm.)	90—91° (10 mm.)	— nitramine.
76—79° (10 mm.)	65—68° (10 mm.)	— propylnitramine.
	56—60° (10 mm.)	— isopropylnitramine.

On y remarque aussi que les points d'ébullition des deux monopropylnitramines sont plus élevés que ceux des trois dipropylnitramines; de sorte que par l'introduction du groupe propyle ou isopropyle le point d'ébullition baisse ainsi qu'on le remarque aussi dans les acides organiques auxquels on pourrait comparer les nitramines acides.

Quant au point de fusion des nitramines acides connues on voit par le tableau suivant qu'il baisse lorsque le nombre d'atomes de carbone de l'alkyle augmente.

Digitized by Google

Tableau II.

Nom.	Point de fusion.
méthylnitramine.	37°—38° [1]
éthylnitramine.	3° [2]
propylnitramine.	— 23°— — 21°
isopropylnitramine.	— 4°

Cet abaissement est encore assez régulier lorsqu'il s'agit du groupe propyl normal tandis que le groupe isopropyle a une influence beaucoup moindre.

Aucune des dipropylnitramines n'a été obtenue à l'état solide.

En ce qui concerne les propriétés chimiques j'ai constaté que la propyl- et l'isopropylnitramine ont un caractère acide, ainsi que c'était démontré pour leurs homologues inférieurs. Elles décomposent les carbonates; parmi leurs dérivés métalliques il y en a qu'on peut recristalliser par l'eau tel que celui d'argent. Leurs combinaisons avec l'ammoniaque subissent une dissociation complète à la température ordinaire.

Au moyen de ces dérivés métalliques, dont celui d'argent me semble présenter souvent quelque avantage, on peut préparer d'autres dérivés.

J'ai constaté p. e. qu'on peut y introduire des radicaux alcooliques différents, mais qu'on ne réussit pas à obtenir des dérivés contenant un radical acide. La différence entre le premier terme de la série homologue des nitramines acides et le troisième se montra déjà dans l'action du chlorure de picryle, donnant la double décomposition avec le dérivé potassique de la méthylnitramine, tandis qu'il ne le fait pas avec celui de la propylnitramine. Dans l'action du chloroformiate éthylique sur le dérivé argentique où la double

1) Franchimont et Klobbie, Ce Rec. VIII, 296.
2) Franchimont et Klobbie, Ce Rec. VIII, 356.

Digitized by Google

décomposition a lieu, mais très lentement, on trouve peut être l'analogie avec la méthylnitramine, dont le dérivé potassique réagit facilement.

L'action des chlorures d'acides sur le dérivé argentique conduit à deux produits principaux: le protoxyde d'azote et un éther, qui peuvent être des produits de dédoublement de la nitramine, contenant un radical acide (p. 86).

APPENDICE.

Le poids moléculaire d'aucune des nitramines n'a été déterminé jusqu'ici. Je l'ai fait pour deux d'entre elles selon la méthode de M. Raoult. Je me suis servi de l'appareil et du thermomètre décrits par M. E. Beckmann [1]). Le dissolvant que j'ai employé est la benzine, dont l'abaissement moléculaire du point de congélation est de 49° selon M. Raoult, valeur dont s'est servi aussi M. Beckmann. La benzine distillée sur du sodium avait un point de fusion invariable.

J'ai choisi 1°. la trinitrophénylméthylnitramine obtenue par synthèse, avec la méthylnitramine et le chlorure de picryle, 2°. l'isopropylnitramine pure du point de fusion — 4°.

Voici les résultats obtenus. *p* est le nombre de grammes du composé dans 100 p. du dissolvant, *a* l'abaissement observé du point de congélation et M. le poids moléculaire trouvé.

p.	a.	M.
1°. Trinitrophénylméthylnitramine, poids moléc. calc. = 287.		
1.842	0.30	300.8
2.545	0.43	290
2°. Isopropylnitramine, poids moléculaire = 104.		
1.039	0.48	106
1.869	0.77	119
3.079	1.15	131
5.546	1.77	153.6

1) Zeitschr. f. physik. Chem. II, p. 638.

Digitized by Google

On voit que le poids moléculaire trouvé du premier de ces corps, dans les limites des concentrations employées, correspond assez bien à celui qu'on calcule de la formule. La faible solubilité du composé dans la benzine ne permit pas d'employer des concentrations plus fortes.

Pour l'isopropylnitramine on trouve le poids moléculaire calculé lorsqu'elle est en solution faible. Avec les solutions de plus en plus fortes le poids moléculaire est trouvé de plus en plus élevé, phénomène qu'on a déjà souvent constaté avec d'autres corps.

Laboratoire de chimie organique de l'Université.

Leide, février 1890.

Digitized by Google

Le glycol tétraméthylénique.

PAR M. P. J. DEKKERS.

Le glycol butylénique biprimaire $CH_2OH — CH_2 — CH_2 — CH_2OH$ étant le seul des quatre isomères dérivant du butane normal qui était resté inconnu jusqu'ici, j'ai tâché de le préparer et j'y ai réussi, ainsi que je vais le décrire en même temps que mes essais, qui ont échoué.

D'abord je tâchai d'obtenir son dibenzoate en faisant réagir un métal sur le benzoatechlorure d'éthylène, dans le but d'enlever le chlore à deux molécules et de souder ensemble les deux restes; puis j'ai essayé de remplacer les groupes AzH_2 de la tétraméthylènediamine par OH au moyen de l'acide azoteux; et enfin j'ai décomposé la tétraméthylènedinitramine par l'acide sulfurique dilué, réaction analogue à celle que M.M. FRANCHIMONT et KLOBBIE [1]) ont observée avec l'éthylènedinitramine. Cette dernière méthode m'a fourni le glycol désiré.

a. *Réaction du sodium sur le benzoatechlorure d'éthylène.*

Comme je viens de le dire je tâchai de me procurer de cette manière le dibenzoate du glycol tétraméthylénique et je préparai le benzoatechlorure d'éthylène en faisant réagir

---

1) Ce Rec. 7, p. 246.

Digitized by Google

l'acide chlorhydrique sur un mélange d'acide benzoïque sec et son demi poids du glycol éthylénique chauffé à 100° C, ainsi que M. Maxwell Simpson [1]) l'a décrit.

Le produit purifié est un liquide incolore, d'une odeur peu pénétrante, qui a son point d'ébullition à 261—262° C. (le therm. dans la vapeur) sous une pressiou de 770 m.m.

Le sodium n'a aucune action sur lui, à moins qu'il ne soit chauffé de 120—130° C., mais alors la réaction faite en vase clos est terminée en peu de temps et a donné un gaz, brûlant avec une flamme claire, et le produit, un peu carbonisé, ne contenait que du dibenzoate d'éthylène, du benzoate de sodium, du sel marin et beaucoup du corps primitif.

J'ai fait plusieurs expériences en vase ouvert, le benzoate chlorure d'éthylène étant dilué avec 3 ou 4 fois son volume de xylène, bouillant de 130—140° C., tous deux séchés avec du sodium.

J'ajoutai au liquide incolore à peu près deux fois le poids calculé de sodium, j'attachai le vase à un réfrigérant ascendant, je chauffai pour fondre le métal, je secouai la masse pour la diviser et je chauffai de nouveau dans un bain de sable ou d'huile ou à feu nu jusqu'au commencement de la réaction.

La réaction est vive et bientôt terminée, le gaz qui s'échappe passant par le brome en est absorbé en partie et le reste, insoluble dans l'eau, n'était que de l'hydrogène. Le brome avait absorbé l'éthylène. Il était beaucoup resté d'inattaqué dans le vase, tandis qu'il s'était formé du benzoate de sodium, du sel marin et du dibenzoate d'éthylène. Ce dernier corps purifié avait le point de fusion à 71° C. Je l'ai préparé aussi du bibromure d'éthylène avec le benzoate de potassium en chauffant ce mélange durant 10 heures dans un tube scellé de 180—220° C. M. Würtz [2]) donne le point de fusion du dibenzoate d'éthylène à 67° C. Que c'était bien le diben-

1) Proc. Roy. Soc. **10**. 118.

2) Ann. Chim. Phys. (3) **55**. p. 400.

Digitized by Google

zoate d'éthylène c'est ce que prouve le dosage de l'acide benzoïque exécuté par saponification par une quantité connue de potasse en solution alcoolique et le titrage de l'excès par l'acide sulfurique titré, après avoir remplacé l'alcool par de l'eau.

Je trouvai 89.09 et 90.77 % et la théorie exige 90.37 %.

En chauffant de nouveau après que la réaction primitive du sodium fut terminée, la quantité du corps primitif diminait et celle du dibenzoate d'éthylène augmentait.

Lorsque je remplaçai le sodium par le potassium, la réaction n'a pas changé; le zinc en vase clos faisait toujours explosion et l'argent ne réagissait pas.

b. *Réaction de l'acide azoteux sur la tétraméthylènediamine.*

La tétraméthylènediamine fut préparée, selon la méthode inventée par M. Ladenburg [1]), par réduction du nitrile en solution alcoolique au moyen de sodium. Cette méthode donnait au plus un rendement de 30 % quand je pris 10 gr. du nitrile dissous dans 550 gr. d'alcool absolu et quand j'y ajoutai 40 gr. de sodium en petits morceaux, assez rapidement de sorte que la solution restait à peu près bouillante.

Le vase était muni d'un réfrigérant ascendant.

Le sulfate ou l'oxalate acide de cette amine en solution aqueuse diluée et refroidie à 0° C. fut additionnée d'une fois et demie du poids exigé d'azotite de sodium. La solution d'abord incolore prenait une couleur rouge et de l'azote s'en échappait lentement mais en quantité trop inférieure pour que la réaction eût été finie même au bout de 24 heures, le vase restant dans la glace, qui s'était fondue à la fin.

Après avoir ajouté au liquide du carbonate de sodium jusqu'à réaction alcaline, il s'en dégagea de nouveau de l'azote lorsqu'on le chauffa et il passa dans la distillation un corps jaune vert, neutre, d'une odeur pénétrante et qui

1) B.B. **1885**. 2956 et **1886** p. 781.

Digitized by Google

réduisait fortement après addition de potasse l'oxyde d'argent en solution ammoniacale avec production d'un miroir.

Le résidu ne contenait pas le glycol désiré, mais il me semble que dans la distillation se forme son anhydride, c'est-à-dire l'oxyde de tétraméthylène, du moins c'est un corps volatil et enflammable, ayant une odeur que je crois pouvoir attribuer à cet oxyde.

Une expérience avec l'azotite d'argent, au lieu de celui de sodium, sur le chlorhydrate d'amylamine donna de l'alcool amylique et de l'azote, tandis que avec l'éthylènediamine je n'ai pu trouver le glycol éthylénique.

PRÉPARATION DE LA TÉTRAMÉTHYLÈNEDINITRAMINE.

La tétraméthylènediamine, séchée en la traitant avec du sodium, bouillait à 160° C. et se solidifiait facilement. D'abord elle devait être transformée en tetraméthylènediuréthane au moyen d'un éther carbonique.

Suivant l'équation: $(CH_2)_4(AzH_2)_2 + 2\,CO_3(CH_3)_2 = (CH_2)_4(AzH.CO_2CH_3)_2 + 2\,CH_3OH$, 6 gr. de la diamine exigent 12.3 gr. de carbonate méthylique pour former la diuréthane. En mélangeant les deux corps il n'y avait ni dégagement de chaleur ni séparation d'un corps solide, mais déjà le jour suivant des cristaux blancs s'étaient formés.

Après quelques jours je séparai les cristaux du liquide par filtration à la trompe.

Ils forment des aiguilles plates, ils sont assez solubles dans l'eau chaude mais peu dans l'eau froide et recristallisés par ce dissolvant ils se fondent à 128° C.

Une analyse de 0.300 gr. de la substance me donna 37 c.c. d'Az à 21° C., pression 772 m.m. (15° C.) et la combustion de 0.2173 gr. me fournit 0.153 gr. d'eau et 0.3766 gr. d'acide carbonique:

Digitized by Google

Donc:	Trouvé.	Calculé pour $(CH_2)_4(AzH.CO_2CH_3)_2$
Az	14.23 %	13.72 %
H	7.87 %	7.84 %
C	47.26 %	47.06 %

C'est donc le tétraméthylènediamidoformiate méthylique. Le rendement était environ de 85 %.

En portant par petites quantités à la fois cette uréthane dans cinq fois [1]) son poids d'acide azotique réel et refroidi, elle se dissout immédiatement sans donner de vapeurs rouges et se transforme en un dérivé dinitré selon l'équation :

$$(CH_2)_4(AzHCO_2CH_3)_2 + 2\,HAzO_3 =$$
$$= (CH_2)_4(Az(AzO_2)CO_2CH_3)_2 + 2\,H_2O.$$

Celui-ci se sépara en poudre blanche, lorsque je versai sa solution dans dix fois son poids d'eau.

Le dosage de l'azote de 0.2216 gr. donna 37.2 c.c. d'Az, à la temp. 20° C. et pression atm. 771.2 m.m. (12° C.) et la combustion de 0.2266 gr. me donna 0.1000 gr. d'eau et 0.2702 gr. d'acide carbonique :

Donc:	Trouvé.	Calculé pour $(CH_2)_4(Az.AzO_2.CO_2CH_3)_2$
Az	19.46 %	19.05 %
H	4.90 %	4.76 %
C	32.52 %	32.62 %

C'est donc le tétraméthylènedinitramidoformiate méthylique.

Il est très peu soluble dans l'eau froide, un peu plus dans l'éther d'où il se sépare en de petits cristaux très brillants; il se dissout fort bien dans l'alcool chaud d'où par le refroidissement tout se sépare en cristaux qui fondent à 61—62° C.

---

1) Si l'on se sert d'un acide azotique coloré en jaune, le rendement est moins bon, mais on peut très bien diminuer la quantité de l'acide azotique réel incolore jusqu'à trois fois le poids du corps; seulement on obtient alors une forte solution qui en la versant après dans l'eau ne sépare pas aussi bien le dérivé nitré qu'une solution faible.

Digitized by Google

Le rendement était environ de 88 %.

Pour en faire la nitramine combinée à l'ammoniaque selon la méthode de M.M. Fr. et Kl. [1]) il suffit de le porter dans une forte solution aqueuse d'ammoniaque. J'ai employé d'une solution saturée à 0°, deux fois le poids de l'uréthane nitrée. La réaction est immédiate avec dégagement de chaleur; en dix minutes elle est terminée. On chauffe alors au bain-marie pour chasser le grand excès d'ammoniaque et on obtient une solution aqueuse de la combinaison ammoniacale de la nitramine, qui en la chauffant continue à dégager de l'ammoniaque.

La tétraméthylènedinitramine en est précipitée par l'acide acétique sous forme d'une poudre blanche, qui lavée et cristallisée par l'eau donne de petits cristaux durs, qui se fondent à 163° C.; ils sont assez solubles dans l'eau chaude.

L'analyse élémentaire donna les résultats suivants:

0.2112 gr. donnèrent 58.6 c.c. d'Az à 17° C., pression 751.8 m.m. à 13° C.

0.2356 „ „ 0.123 gr. H_2O et 0.2307 gr. CO_2

Donc:	Trouvé.	Calculé pour $(CH_2)_4(AzHAzO_2)_2$
Az	31.78 %	31.46 %
H	5.80 %	5.62 %
C	26.71 %	26.97 %

La réaction de l'ammoniaque sur la tétraméthylènedinitrouréthane peut être représentée par l'équation:

$$(CH_2)_4(Az(AzO_2)CO_2CH_3)_2 + 4\,AzH_3 =$$
$$= (CH_2)_4(Az(AzO_2)H)_2(AzH_3)_2 + 2\,AzH_2CO_2CH_3$$

Le rendement est très bon, environ de 92 %.

Dans le tableau suivant je réunis les points de fusion des trois dérivés de la tétraméthylènediamine, que je viens de décrire, avec ceux de dérivés analogues des di-tri- et

1) l. c.

Digitized by Google

pentaméthylènediamine, décrits par M.M. Franchimont et Klobbie. On voit, ainsi que cela a déjà été observé en quelques autres cas, que les corps à nombre pair d'atomes de carbone se distinguent de ceux à nombre impair, par des points de fusion plus élévés. Ils forment donc deux séries, excepté les dinitro-uréthanes, dont les points de fusion diminuent lorsque le nombre d'atomes de carbone augmente.

Points de fusion.

	Diuréthane méthylique.	Dinitro-uréthane méthylique.	Dinitramine.
Diméthylène . .	132—133°	132°	174°
Triméthylène . .	74—75°	89—90°	67°
Tétraméthylène .	128°	61—62°	163°
Pentaméthylène .	114°	37°	59—60°

Quant à la solubilité dans l'eau les dinitramines se divisent de la même façon en deux classes. Celles à nombre pair d'atomes de carbone sont difficilement solubles, les autres facilement.

DÉCOMPOSITION DE LA TÉTRAMÉTHYLÈNEDINITRAMINE PAR L'ACIDE SULFURIQUE DILUÉ.

Selon M.M. Fr. et Kl. [1]) l'eau contenant 2% d'acide sulfurique, bouillie avec la tri- et pentaméthylènedinitramine, réagit tellement sur ces corps qu'il se dégage environ deux molécules d'Az_2O par molécule de la nitramine.

M. le Prof. Franchimont me dit qu'il chauffa au bain-marie 10 gr. de la nitramine avec 25 c.c. de cet acide sulfurique dilué durant 3 heures et qu'alors la réaction n'était pas encore terminée.

1) Ce Rec. 7, 350 et 352.

Digitized by Google

J'observai aussi cette lente réaction lorsque je chauffai au bain-marie 10 gr. de la tétraméthylènedinitramine avec 25 c.c. de cet acide dilué, mais en prenant pour 10 gr. de la nitramine 50 c.c. de cet acide je vis que la réaction cessa après $2^1/_2$ à 3 heures.

Il distilla avec l'eau un liquide très volatil, qui fut retenu dans un vase placé dans la glace; le gaz formé passa par deux bouteilles avec une solution aqueuse concentrée d'acide bromhydrique et ensuite trois bouteilles avec du brome et de l'eau. Le gaz qui s'échappa était du protoxyde d'azote reconnaissable à ses propriétés.

Dans le brome s'étaient déposés des cristaux blancs qui après recristallisation dans l'éther se fondirent de 115—116° C.; 0.2058 gr. du corps chauffés avec de la chaux vive fournirent ensuite 0.4156 gr. de bromure d'argent:

0.2197 gr. brûles avec du chromate de plomb donnèrent 0.0448 gr. H_2O et 0.109 gr. CO_2;
0.2267 gr. brûlés avec du chromate de plomb donnèrent 0.0526 gr. H_2O et 0.1083 gr. CO_2; d'où il résulte:

	Trouvé.		Calculé pour $C_4H_6Br_4$
C	13.52	13.03 %	12.83 %
H	2.26	2.55 %	1.60 %
Br	85.93 %		85.56 %

C'est le tétrabromure de butine $CH_2Br — CHBr — CHBr — CH_2Br$ décrit par M. Caventou en par M. Henninger en 1873, qui l'ont obtenu de deux façons différentes.

Le liquide dans les bouteilles contenant l'acide bromhydrique, fut neutralisé et épuisé par l'éther qui laissa après évaporation un liquide que j'ai chauffé durant $1^1/_2$ heures à 100° C. avec une forte solution aqueuse d'acide bromhydrique, pour le transformer dans le bromure correspondant au glycol tétraméthylénique.

Le liquide s'était noirci, il fut rendu alcalin avec du carbonate de sodium, extrait avec de l'éther, qui laissa après son évaporation un liquide jaune-brun, dont la quantité était

Digitized by Google

insuffisante pour une purification complète par distillation fractionnée. Le point d'ébullition est probablement à 193° C.

M.M. Gustavson et Demjanoff [1]) indiquent le point d'ébullition du dibromure de tétraméthylène de 188—190° C.

Le liquide acide, obtenu dans l'action de l'acide sulfurique dilué sur la nitramine fut rendu alcalin par l'hydroxyde de barium et l'excès de la base fut précipité par l'acide carbonique.

Néammoins un dérivé barytique de la tétraméthylène-dinitramine resta en solution, comme cela fut prouvé plus tard.

Après avoir séparé le liquide par filtration des carbonate et sulfate de barium et extrait par l'éther, je le distillai jusqu'à ce qu'un précipité blanc m'émpêcha de continuer.

Le liquide décanté fut en partie traité de la manière suivante: Le barium, précipité par un excès d'acide sulfurique fut enlevé par filtration, le liquide filtré fut concentré au bain-marie, et extrait par l'éther qui laissa après son évaporation un corps solide, qui une fois recristallisé se liquéfia à 152° C.; c'était donc probablement de la tétraméthylène-dinitramine impure.

L'excès d'acide sulfurique fut enlevé du liquide concentré par le carbonate de barium et le liquide filtré fut distillé dans le vide.

Après quelques distillations fractionnées j'obtins un liquide incolore passant de 112—117° C., dont 0.2342 gr. brûlés me donnèrent 0.2369 gr. d'eau et 0.4586 gr. d'acide carbonique.

La substance contenait:

		Calculé pour $C_4H_{10}O_2$
C	53.41 %	53.33 %
H	11.24 %	11.11 %

Le reste, sans en extraire la dinitramine inattaquée, qui y était présente sous forme de son dérivé barytique, fut chauffé dans un bain d'huile et distillé sous pression diminuée;

---

1) Journ. f. pr. Chem. N. F. **39**, 543.

Digitized by Google

après quelques distillations le point d'ébullition était constant de 152—153° C., sous une pression de 120 m.m.

Une analyse élémentaire de 0.2266 gr. me donna 0.2275 gr. d'eau et 0.4438 gr. d'acide carbonique, donc: 11.17 % H. et 53.40 % C.

Le glycol tétraméthylénique est un liquide épais, d'une saveur un peu douce et d'un poids spécifique de 1.0111.

Je pus le distiller sous une pression bar. de 752 m.m. à une temp. de 203—205° C. sans décomposition.

Le dibenzoate du glycol, préparé selon la méthode de M. Baumann [1]), par le chlorure de benzoyle et la soude caustique est cristallisé; les cristaux se fondent à 81—82° C.; une analyse élémentaire de 0.2019 gr. donna 0.1146 gr. d'eau et 0.5345 gr. d'acide carbonique.

Donc:		Trouvé.	Calculé.
	C	72.21 %	72.48 %
	H	6.29 %	6.04 %

Je réussis d'ailleurs d'en faire par oxydation de l'acide succinique; preuve de plus que c'était bien le glycol tétraméthylénique que j'avais en mains. Cette oxydation était très difficile et ne réussit qu'après un chauffage du glycol en tube scellé au bain-marie durant 50 heures avec 2.5 fois son poids de dichromate de potassium en solution aqueuse de 7 à 8 % et 3.75 fois son poids d'acide sulfurique.

Le liquide obtenu fut traité par SO_2 et puis avec NaOH pour précipiter le chromium comme hydroxyde. Le liquide filtré, concentré au bain-marie fut extrait avec beaucoup d'éther, qui laissa un produit se fondant à 176—178° C. La quantité était petite et pour la purifier j'en ai fait le sel d'argent, que j'ai décomposé par l'acide chlorhydrique. Alors l'éther put extraire du liquide concentré un corps, qui purifié cristallisait en cristaux blancs, fondant de 181—182° C. et sublimant à 230° C., propriétés de l'acide succinique.

---

1) Berl. Ber. 1886, 3218.

Digitized by Google

Ce qui avait passé pendant la réaction de l'acide sulfurique dilué sur la tétraméthylènedinitramine, consistait en un liquide nageant sur une solution aqueuse. Ce liquide se composait principalement d'un corps bouillant entre 65—67° C et purifié à 67° C sous une pression bar. de 761 mm. Dilué avec de l'air il a une odeur aromatique bien agréable; un accident me l'a fait perdre de sorte que je n'avais que 0.0677 gr. pour une analyse élémentaire qui me donna 0.1654 gr. d'acide carbonique et 0.0736 gr. d'eau; la substance contenait donc 66,62 % C et 12.11 % H, tandis que l'oxyde de tétraméthylène contient 66.66 % C et 11.11 % H. La trop petite quantité peut être cause que j'ai trouvé trop d'eau, par la faute qu'on fait à chaque dosage de l'hydrogène.

Et pourtant je crois que c'est le dit oxyde, parcequ'une fraction non séchée me donna bien les valeurs précises pour l'hydrogène mais non pas celles du carbone. L'eau n'a pas d'influence sur le dosage de l'hydrogène parce qu'elle en contient aussi 11.11 %.

La susdite solution aqueuse contenait un liquide bouillant entre 83—88° C, que je ne pus ni purifier par distillation fractionnée ni combiner au bisulfite de sodium.

Mes recherches étaient déjà assez avancées, lorsque parut [1]) une communication de MM. Gustavson et Demjanoff, annonçant qu'ils avaient préparé le dibromure de tétraméthylène et continuaient ce travail. Heureusement pour moi, ces Messieurs, sur la demande de M. le Prof. Franchimont, ont bien voulu me céder la préparation et l'examen du glycol. Je leur présente ouvertement toute ma gratitude pour cette conduite loyale.

Laboratoire de chimie organique de l'Université.

Leide, février 1890.

1) Journal f. praktische Chemie 1889, p. 542.

Digitized by Google

EXTRAITS.

Contribution à la connaissance de l'isomorphisme.

PAR M. J. W. RETGERS [1]).

M. RETGERS a poursuivi les recherches sur l'isomorphisme dont nous avons donné un résumé dans ce Recueil [2]).

Ses nouvelles observations ont principalement rapport à quelques cas où il était possible d'obtenir des cristaux mixtes limpides d'un poids suffisant et se prêtant à une analyse quantitative assez exacte. Cependant il a de même examiné quelques mélanges isomorphes dont l'analyse ne pouvait pas s'effectuer avec l'exactitude désirée, et il a cherché la connexion entre le poids spécifique d'une série de cristaux mixtes et leurs propriétés optiques en se servant en même temps de quelques réactions microchimiques. Quant aux détails sur la manière d'expérimenter, nous renvoyons le lecteur aux recherches antérieures de l'auteur et aux notes sur la méthode qu'il a suivie pour déterminer le poids spécifique [3]).

1) Zeitschrift für physikalische Chemie. IV p. 593 et suiv.
2) Tome IX p. 14.
3) Ce Recueil Tome VIII. p. 340 et 391.

Digitized by Google

I. L'ISOMORPHISME DES AZOTATES ALCALINS ET DE L'AZOTATE ARGENTIQUE.

Les cristaux des azotates des métaux alcalins appartiennent en partie au système rhombique et en partie au système hexagonal. Le tableau suivant donne un aperçu de l'isomorphisme de ce groupe, comme on le considère dans ces temps-ci.

Formule.	Système cristallin.	Proportion des axes.
$(NH_4)AzO_3$	Rhombique.	0.5834 : 1 : 0.736
$KAzO_3$	"	0.591 : 1 : 0.701
$TlAzO_3$	"	0.511 : 1 : 0.651
$AgAzO_3$	"	0.5302 : 1 : 0.7263 [1]
$NaAzO_3$	Hexagonal.	1 : 0.8276
$LiAzO_3$	"	1 : 0.83 [2]
$RbAzO_3$	"	1 : 0.7097
$CsAzO_3$	"	1 : 0.713

Les quatre azotates rhombiques sont considérés comme isomorphes, de même que les quatre sels hexagonaux; les formules des composés s'accordent entre elles et il y a une analogie suffisante de la forme cristalline. Quand donc on se contente, comme critérium de l'isomorphisme, de la ressemblance de la composition chimique et de la forme cristalline, le problème quant à l'isomorphisme des huit azotates semble être résolu. Cependant on rencontre des difficultés sérieuses en approfondissant la question de plus près; on remarque par exemple une différence considérable entre les volumes moléculaires, comme ils sont inscrits dans le tableau suivant:

---

1) Les données de divers auteurs, relatives à la proportion des axes dans l'azotate argentique, diffèrent, comme nous le verrons dans la suite.

2) Il semble qu'on n'ait pas fait des déterminations exactes quant à la proportion des axes de l'azotate lithique; l'auteur a adopté le chiffre 0.83 d'après la ressemblance des azotates lithique et sodique, remarqué par M. Des Cloizeaux.

Digitized by Google

Composition chimique.	Poids molécul.	Poids spécifique.	Volume molécul.
$(NH_4)AzO_3$	80	1.725 (Détermination de l'auteur)	46.4
$KAzO_3$	101	2.109 " " "	47.9
$FlAzN_3$	266	5.5 (Lamy)	48.4
$AgAzO_3$	170	4.35 (Détermination de l'auteur)	39.1
$NaAzO_3$	85	2.265 " " "	37.5
$LiAzO_3$	69	2.4 (?) (2.334 Kremers; 2.442 Troost)	29 (?)
$RbAzO_3$	147.5	3.131 (Détermination de l'auteur)	47.1
$CsAzO_3$	195	?	?

Ce qui frappe d'abord, c'est le contraste du volume moléculaire de l'azotate argentique et des autres azotates rhombiques; mais en outre il y a une différence considérable entre les formes cristallines des azotates réputés isomorphes, de même que dans leurs propriétés optiques. Bien que tous ces faits ne soient pas des preuves directes contre l'existence de l'isomorphisme, ils font cependant soupçonner que la question n'est pas aussi simple qu'elle semble et c'est ce qui porta M. Retgers à étudier plus sérieusement qu'on ne l'a fait jusqu'ici, les azotates des métaux univalents. Un examen approfondi et complet a été exécuté avec deux combinaisons de sels isomorphes ($NaAzO_3$ — $AgAzO_3$ et $KAzO_3$ — $AgAzO_3$) tandis que, pour des raisons diverses, l'auteur a dû se borner à une étude partielle des autres combinaisons possibles.

---

1. Série isodimorphe $NaAzO_3$ — $AgAzO_3$.

Quand on provoque la cristallisation lente de divers mélanges des solutions concentrées d'azotate sodique et d'azotate argentique, on observe qu'il se forme de grands rhomboèdres limpides dans les liqueurs relativement pauvres en argent, tandis que les solutions riches en argent fournissent des tables

Digitized by Google

plates de contour rhombique. Les rhomboèdres sont des cristaux mixtes d'azotate argentique hexagonal stable et d'azotate sodique hexagonal non stable en proportion variant de 6 à 52 p. C. de sel argentique. Ces cristaux ressemblent beaucoup à ceux de l'azotate sodique; ils ont le même angle plan de 78° et le même clivage rhomboédrique que ce dernier sel; ils présentent à un haut degré le phénomène de la double réfraction et sont uniaxes, comme l'auteur a pu s'en assurer. Tous les cristaux mixtes rhomboédriques sont limpides quand ils se forment dans l'obscurité; exposés aux rayons solaires ils se troublent bientôt et deviennent laiteux, probablement par la transition de la modification non stable hexagonale de $AgAzO_3$ à la modification stable rhomboédrique. Ce phénomène se produit d'autant plus vite que les rhomboèdres sont plus riches en argent. La transformation se propage lentement de la surface des cristaux jusqu'à leur centre.

Les tables rhombiques qui se forment dans les solutions riches en argent sont biaxes; elles consistent presque entièrement en azotate argentique et ne contiennent tout au plus que 1 p. Ct. d'azotate sodique. Dans les liqueurs de composition moyenne l'on voit naître en même temps les rhomboèdres et les tablettes plates. L'auteur ne réussit pas à préparer un sel double par la combinaison de quantités équivalentes des deux azotates.

La détermination de la densité et de la composition des cristaux rhombiques offrait quelques difficultés à cause de leur structure défectueuse, leur pauvreté en azotate sodique et leur densité considérable qui ne permettait pas une détermination directe du poids spécifique (sans flotteur). C'est pourquoi l'examen a été exécuté principalement avec les cristaux rhomboédriques. Il est à remarquer que ceux-ci, surtout les plus riches en argent, se couvraient d'une couche mince d'iodure argentique quand ils étaient en contact avec l'iodure de méthylène; l'influence de cette couche cependant n'est que minime pour les cristaux quelque peu massifs;

Digitized by Google

il va sans dire que cette circonstance invite à hâter autant que possible la détermination du poids spécifique.

L'analyse des cristaux se faisait en déterminant le contenu en argent par titrage avec le sulfocyanure potassique suivant M. Volhard; l'auteur s'était assuré d'avance qu'il était possible d'atteindre ainsi une exactitude suffisante des résultats avec des quantités de sel ne dépassant pas 50 à 60 milligrammes.

L'examen de nombre de cristaux mixtes rhombiques prouva bientôt que la ligne, passant dans la représentation graphique par les divers points correspondant aux observations, n'était pas la même que celle qui unit les deux volumes spécifiques des sels simples purs. Il ressortit de là que l'on avait affaire ici, non à un cas d'isomorphisme direct mais à un cas d'isodimorphisme et que les cristaux mixtes hexagonaux devaient contenir une modification non stable de l'azotate argentique, différant de la modification stable par son poids spécifique.

En déduisant par le calcul ce poids spécifique de la même manière que celle qu'il a suivie pour le sulfate magnésique et le sulfate ferreux [1]), (c'est à dire en déterminant le poids spécifique des cristaux mixtes riches en argent ($\pm$ 50 p. ct. de $AgAzO_3$) et en supposant que l'azotate argentique non stable y était en mélange isomorphe avec l'azotate sodique stable), il obtint comme moyenne de 10 observations, le chiffre 4.19, différant notablement du poids spécifique de l'azotate argentique stable (4.35).

Ce chiffre de 4.19 pour le poids spécifique de la modification non stable de l'azotate argentique servit à l'auteur pour calculer celui des cristaux mixtes pauvres en argent et pour savoir s'il se présente des divergences entre les valeurs calculées et trouvées directement. Le tableau suivant donne un aperçu des résultats de cet examen:

---

1) Voyez: Ce Récueil T. IX p. 24.

Digitized by Google

N°.	Poids du cristal mixte en milligr.	Nombre de CC. de la solution de $KCyS$ (1cc. = 4.85 mgr. de $AgAzO_3$).	Contenu en $AgAzO_3$ en mgr.	Composition en centièmes (en poids) de $AgAzO_3$.	Poids spécifique calculé.	Poids spécifique trouvé.	Différence des poids spécifiques	Volume spécifique calculé.	Volume spécifique trouvé.	Différence des volumes spécifiques.
1	59.5	0.75	3.6	6.05	2.330	2.346	+ 0.016	0.4292	0.4264	— 0.0[illegible]
2	45.8	1.45	7.0	15.28	2.436	2.425	— 0.011	0·4105	0.4124	+ 0.0[illegible]
3	24.0	1.10	5.3	22.08	2.521	2.518	— 0.003	0.3967	0.3971	+ 0.0[illegible]
4	33.8	1.85	9.0	26.63	2.581	2.567	— 0.014	0.3875	0.3895	+ 0.0[illegible]
5	20.7	1.23	6.0	28.99	2.613	2.595	— 0.018	0.3827	0.3854	+ 0.0[illegible]
6	40.9	3.13	15.2	37.16	2.732	2.738	+ 0.006	0.3661	0.3652	— 0.0[illegible]
7	33.3	3.15	15.3	45.95	2.871	2.872	+ 0.001	0.3483	0.3482	— 0.0[illegible]
8	120.8	13.03	63.2	52.32	2.982	2.982	0	0.3353	0.3353	0

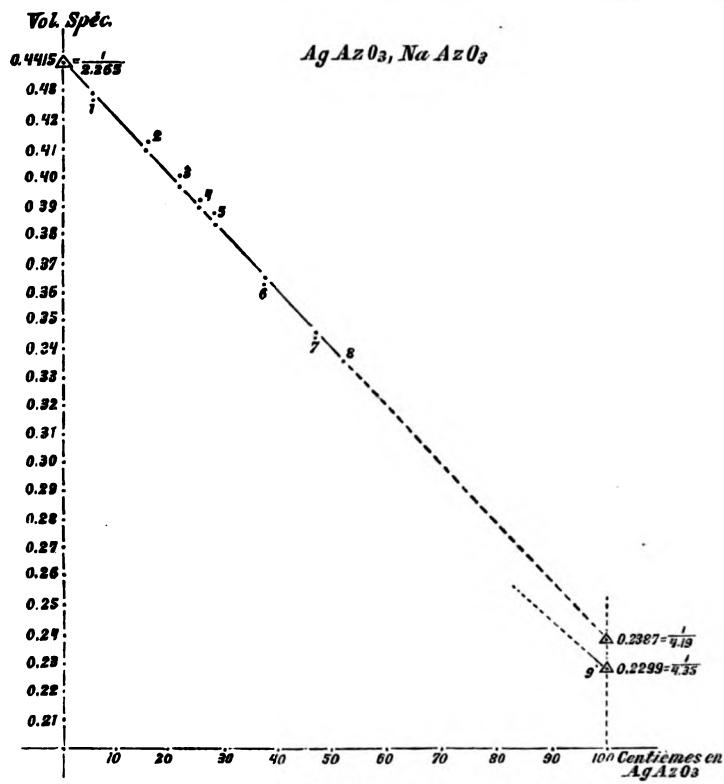


Fig. 1.

Cette fois encore nous voyons qu'il y a proportionnalité

Digitized by Google

entre le poids spécifique et la composition chimique dans la partie possible de la série des mélanges des deux azotates hexagonaux. On trouve dans la Fig. 1 une représentation graphique des résultats obtenus.

Les cristaux mixtes rhombiques des deux azotates très pauvres en azotate sodique (ils en contiennent à peine 1 p. ct.), ne se prêtent pas à un examen exact. Leur pesanteur ne permet pas d'en déterminer le poids spécifique par suspension directe dans l'iodure de méthylène mélangé; en outre la formation d'une couche d'iodure argentique sur les tablettes du sel en question et la richesse relative de celles-ci en eau-mère enclavée nuisent beaucoup à l'exactitude de la détermination. Il va sans dire que dans ces circonstances une évaluation quelque peu exacte du poids spécifique de la modification non stable du composé $NaAzO_3$ est impossible.

L'auteur se borna donc à déterminer le contenu en argent dans quelques cristaux homogènes et limpides. Les sels contenaient en moyenne 99.2 p. ct. d'azotate argentique et 0.8 p. ct. d'azotate sodique. Pour le poids spécifique (au moyen de la méthode de suspension avec un flotteur) on trouva la valeur 4.34—436. L'auteur réussit, après avoir séparé l'argent au moyen de l'acide chlorhydrique et après l'évaporation du liquide restant, à constater par une réaction microchimique la présence du sodium dans un cristal tout-à-fait pur. Dans la Fig. 1 on a indiqué le commencement de la petite série isomorphe contenant un peu d'azotate sodique. Enfin M. Retgers propose la manière suivante d'exprimer le contenu maximum des modifications non stables paraissant dans les sels mixtes:

(hexag.) 52.5 p.Ct. $AgAzO_3$ — $NaAzO_3$ 0.8 p.Ct. (rhomb.).

Cette formule nous indique d'un coup d'oeil que dans une solution mélangée des azotates argentique et sodique il se dépose des cristaux mixtes hexagonaux contenant 0 — 52.5 p.Ct. d'azotate argentique non stable et des cristaux mixtes

Digitized by Google

rhombiques qui contiennent tout au plus 0.8 p.Ct. de la modification non stable de $NaAzO_3$, isomorphe avec l'azotate argentique non stable.

---

2. Série isodimophe $KAzO_3$ — $AgAzO_3$.

En faisant cristalliser des mélanges d'azotate potassique et argentique, l'on observe des phénomènes plus compliqués que dans le cas des azotates sodique et argentique. En effet le premier groupe de sels peut, en outre des mélanges isomorphes, former un sel double contenant molécules égales des sels simples.

Ce sel double, mésuré pour la première fois par M. Friedländer [1]) est monoclinique et diffère donc, par rapport au système cristallin, de ses parties constituantes rhombiques.

Il faut donc bien distinguer entre elles les formes suivantes:

1. $KAzO_3$ rhombique, rapport des axes a : b : c = 0.591 : 1 : 0.701 (Miller).

2. Le sel double $KAgAz_2O_6$ monoclinique.

3. $AgAzO_3$ rhombique, rapport des axes a : b : c = 0.943 : 1 : 0.3697 (Brooke).

Puisque ces trois formes ne sont pas toujours à distinguer à première vue, M. Retgers décrit les propriétés cristallographiques et optiques qui peuvent servir à leur diagnose; on peut les résumer, comme l'a fait l'auteur, dans le tableau suivant:

---

1) Zeitschr. f. Krystallographie. 3. 215 (1879). MM. Russell et Maskelyne (Journ. Chim. Soc. 1877, 843) avaient déja préparé ce sel avant M. Friedländer et l'avaient reconnu comme étant monoclinique.

2) L'auteur se sert ici, pour des raisons spéciales, des rapports axiaux donnés primitivement et non de ceux qu'on a proposés plus tard et où l'on a pris c = a, a = c et b = 2 b.

Digitized by Google

Composition chimique.	Forme cristalline.	Phénomènes observés à la lumière polarisée.	Phénomènes observés à la lumière polarisée divergente.
$KAzO_3$	Tables rectangulaires.	Extinction suivant la direction des arêtes.	Les cristaux montrent entièrement la figure d'interférence: une croix noire, s'ouvrant pour former deux hyperboles en tournant le porte-objets.
$KAgAz_2O_6$	Tables rectangulaires.	Extinction suivant la direction des arêtes.	Apparition d'une partie de la figure d'interférence (une bande noire).
$AgAzO_3$	Rhombes plans, ayant presque l'aspect quadratique (angles de 88° et de 92°).	Extinction suivant la direction des diagonales.	Apparition de la figure d'interférence entière (une croix et deux hyperboles).

Quand on mélange les solutions concentrées des deux azotates dans les 9 proportions requises, on voit se déposer des liqueurs pauvres en argent, des cristaux ayant l'aspect du salpètre mais où se trouve cependant une petite quantité d'azotate argentique en mélange isomorphe. Il était impossible d'en déterminer exactement le contenu en argent, parce que celui était très minime et que les cristaux avaient beaucoup d'eau-mère enclavée. La réaction microchimique d'un fragment limpide et pur vis à vis de la solution de chromate potassique, (la formation d'un précipité rouge-sombre, augmentant à mesure que le grain cristallin se dissolvait) prouva cependant que le contenu en argent était disséminé régulièrement dans le cristal.

Les cinq mélanges les plus riches en potassium fournissaient toujours au début ces cristaux faiblement argentifères ressemblant au salpètre. L'auteur constata, par la détermination du poids spécifique au moyen de l'iodure de méthylène mélangé de xylène, que les cristaux les plus riches en azotate argentique, d'ailleurs très homogènes, en contenaient tout

Digitized by Google

au plus 0.3 p.Ct. Il y a donc en tout cas une petite série isomorphe non interrompue avec une teneur de 0 à 0.3 p.Ct. d'azotate argentique.

Les cinq liqueurs où se sont déposés les cristaux de salpètre argentifères forment peu à peu des solutions sursaturées du sel double; cela ressort du fait qu'aucun des sels simples ne provoque la cristallisation, tandis que, au contraire, le liquide se prend en masse cristalline par l'introduction d'un petit cristal du sel double $AgAzO_3 + KAzO_3$. Par le repos il se forme souvent de gros cristaux entièrement limpides du même composé, ayant les propriétés optiques caractéristiques indiquées ci-dessus et le contenu en azotate argentique calculé. (On trouva par le titrage suivant M. Volhard 62.11, 62.50, 62.53, 63.03 et 62.84 p.Ct. de $AgAzO_3$ au lieu de la quantité théorique de 62.73 p.Ct.).

Le poids spécifique du sel double est de même très constant. Par une détermination rapide suivant la méthode de suspension dans l'iodure de méthylène, il était possible d'éviter la formation d'une couche d'iodure argentique et l'on trouva pour la densité à la température de 16° à 17° les valeurs 3.219, 3.221, 3.218 et 3.222 — en moyenne 3.219.

Les quatre solutions les plus riches en argent fournissent d'abord des cristallisations de sel double et enfin des cristaux ressemblant en tout point à l'azotate argentique pur, mais contenant une petite quantité d'azotate potassique en mélange isomorphe, 0.5 p.Ct. en maximum suivant les résultats de l'analyse. La détermination du p. s. (avec flotteur) ne pouvait donner aucun résultat exact et fut donc abandonné. La réaction microchimique sur un fragment tout à fait limpide de ces sels (après l'élimination de l'argent par HCl) prouva cependant que l'azotate potassique est en mélange isomorphe; en effet la liqueur claire évaporée au besoin sur un porte-objets, donna des octaèdres jaunes de chloroplatinate potassique par l'addition d'acide chloroplatinique.

Les résultats de ces expériences peuvent donc se formuler ainsi: Il n'existe pas de mélanges isomorphes des deux

Digitized by Google

azotates simples en toute proportion voulue, mais indubitablement une petite série de cristaux mixtes tout près des extrêmes possibles (maximum du contenu en $AgAzO_3 = 0.3$ p.Ct., maximum de la teneur en $KAzO_3 = 0.5$ p.Ct.). Entre les deux extrémités de ces séries, laissant une lacune, correspondant à 99 p.Ct. des sels, on a un sel double isolé ne se mélangeant avec aucun des sels simples. Il ressort de la contraction que subit le sel double à sa formation qu'en effet c'est un composé chimique et non un mélange de de molécules égales. En effet M. Retgers, en se basant sur les densités trouvées par lui pour les deux sels simples, calcule pour le poids spécifique la valeur 3.116, en supposant qu'on ait affaire à un mélange isomorphe. La valeur trouvée par l'expérience est beaucoup plus considé-

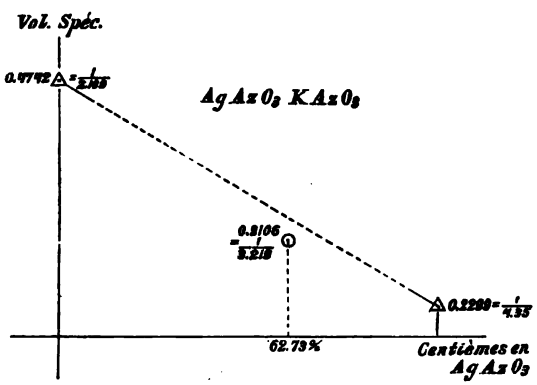


Fig. 2.

rable, savoir 3.219 (Vol. spéc. = 0.3107). Dans le diagramme ci-joint le sel tombe entièrement hors de la ligne droite qui unit les extrémités des volumes spécifiques des sels simples purs. (On y a exagéré quelque peu, pour plus de clarté, la longueur des lignes noires, indiquant les séries isomorphes).

On pourrait encore se demander, s'il ne serait pas possible que les deux lignes noires, étant prolongées, formassent un système de deux droites croisées comme l'indique la Fig. 3.

Digitized by Google

Cette question, importante à un point de vue théorique, ne saurait être élucidée, parce que les deux séries de cris-

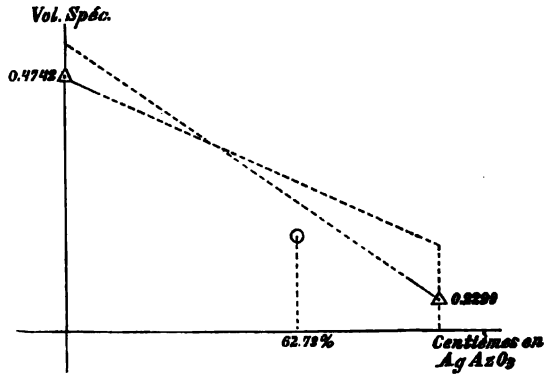


Fig. 3.

taux mixtes ne contiennent pas assez de la modification non stable des sels simples, pour pouvoir déduire de l'analyse des résultats assez exacts. M. Retgers croit cependant qu'en effet le dernier cas, l'existence d'un isodimorphisme, est le plus probable et cela en vertu du fait qu'il existe un sel double, phénomène qui implique toujours un certain contraste chimique des deux parties constituantes; ce contraste, qui se manifeste donc de même dans le cas cité, est beaucoup plus en accord avec le phénomène de l'isodimorphisme qu'avec celui de l'isomorphisme direct. Aussi M. Retgers considère les azotates potassique et argentique comme des sels non isomorphes; il est vrai qu'ils sont rhombiques tous les deux mais il y a une grande différence entre les rapports axiaux. Il admet qu'il doit exister une modification non stable de l'azotate argentique, ayant des rapports axiaux analogues à ceux du salpètre et ayant un poids spécifique et d'autres propriétés physiques différentes. Le phénomène correspondant doit se présenter de même, suivant lui, pour l'azotate potassique.

Un argument contre l'existence de l'isomorphisme direct, c'est encore la différence considérable des volumes spécifiques des deux modifications stables des composés $KAzO_3$ et $AgAzO_3$.

Digitized by Google

3. L'ISOMORPHISME DES AUTRES AZOTATES ALCALINS.

Les cristaux mixtes des autres azotates de métaux alcalins, soit entre eux, soit avec les azotates potassique, argentique et sodique, ne se prêtent pas bien à un examen exact fondé sur la détermination du poids spécifique et de la composition chimique, soit parce que leurs cristaux sont trop petits et contiennent trop d'eau-mère, soit parce qu'ils sont déliquescents (comme les azotates ammonique et lithique).

C'est pourquoi M. RETGERS, en etudiant l'isomorphisme de ces composés, a dû se borner à la préparation de cristaux mixtes et à un examen optique et microchimique des produits obtenus. Nous donnerons ici un aperçu succinct des résultats obtenus par lui suivant cette méthode.

1. $(AzH_4)AzO_3$, $AgAzO_3$. Les deux sels simples rhombiques ne présentent pas d'isomorphisme direct; ils forment un sel double à molécules égales et deux espèces de cristaux mixtes, dont ceux qui contiennent beaucoup d'argent, appartiennent au type de l'azotate de ce métal et ceux qui sont pauvres en argent, ressemblent, à s'y méprendre, à l'azotate ammonique pur. Le sel double, dont la composition fut déterminée par l'analyse, forme des tablettes allongées d'un contour rectangulaire ou hexagonal; il appartient probablement au système rhombique.

2. $LiAzO_3$, $AgAzO_3$. En évaporant avec précaution des solutions mélangées des deux sels simples, on voit se former les deux espèces de cristaux mixtes hexagonaux et rhombiques, que produisent les azotates sodique et argentique. Probablement on a ici un cas d'isodimorphisme simple sans formation de sel double.

3. $KAzO_3$, $NaAzO_3$. Comme l'a déjà démontré M. FRANKENHEIM, le salpètre se dépose d'abord par l'évaporation

Digitized by Google

d'une solution chaude sur un porte-objets sous la forme de rhomboèdres aigus, tandis que plus tard il se forme des prismes rhombiques allongés. Que les rhomboèdres représentent la modification non stable de l'azotate potassique, cela ressort du fait qu'ils se changent en un amas de cristaux rhombiques quand on les touche avec un corps aigu ou avec un cristal prismatique de salpètre commun. Les rhomboèdres décrits ont beaucoup de ressemblance avec ceux de l'azotate sodique. On n'a donc point sujet de s'étonner que les azotates potassique et sodique forment une véritable série isodimorphe, où paraissent des cristaux rhombiques et hexagonaux.

L'auteur constata par des réactions microchimiques [1]) la présence d'une petite quantité de potassium et de sodium dans ces deux espèces de cristaux. Les deux séries des mélanges isomorphes, où l'un des azotates apparaît environ pour ± 0.5 p.Ct., sont séparées par une lacune énorme. Enfin il est à remarquer que la modification stable du salpètre se présente sous deux formes différentes, des aiguilles allongées et des cristaux courts.

4. $(AzH_4)AzO_3$, $NaAzO_3$. Les solutions mélangées des deux sels simples déposent à l'évaporation des rhomboèdres ressemblant beaucoup à ceux de l'azotate sodique et des cristaux mixtes rhombiques. Les premiers contiennent, outre l'azotate sodique, relativement beaucoup d'azotate ammonique, ce qui ressort du fait qu'un cristal pur et sec produit successivement un précipité assez abondant de $PtCl_6(AzH_4)_2$ quand on le transporte dans une solution d'acide chloroplatinique. Il y a une grande différence à constater sous ce rapport avec les cristaux mixtes de $KAzO_3$ et de $NaAzO_3$. Ce fait est d'autant plus surprenant que

1) Pour démontrer la présence d'un contenu en sodium dans les cristaux riches en potassium, l'auteur appliqua la méthode de M. Haushofer (Mikrochemische Reacktionen, S. 99 (1885)), consistant dans l'examen optique du chloroplatinate sodique, formé sur le porte-objets.

Digitized by Google

l'azotate ammonique ne dépose pas de rhomboèdres à l'évaporation sur le porte-objets. Quant aux cristaux mixtes rhombiques, il était impossible d'y démontrer directement la présence de l'azotate sodique, vu qu'on ne réussissait pas à isoler et à essuyer les aiguilles très-déliquescentes de ces mélanges isomorphes. La preuve que cet azotate fait en effet partie des cristaux mixtes, ressort du fait que, si l'on évapore les mélanges $8(AzH_4.AzO_3)$, $2(NaAzO_3)$ et $9(AzH_4.AzO_3)$, $1(NaAzO_3)$, qui contiennent encore une quantité notable d'azotate sodique, toute la masse se prend en un réseau de cristaux déliés, sans qu'il se forme de rhomboèdres.

5. $(AzH_4)AzO_3$, $KAzO_3$. Bien que les deux sels simples semblent présenter le phénomène de l'isomorphisme en vertu de l'analogie des rapports axiaux et de la faculté de leur radical métallique de se substituer dans les composés chimiques, nous n'avons probablement pas dans ces sels un exemple d'isomorphisme direct.

Par un examen cristallographique approfondi, M. Rammelsberg [1]) a signalé des différences notables dans les formes cristallines des deux azotates purs. En accord avec ces différences les cristaux se comportent différemment quand on les examine à la lumière polarisée convergente.

Quant aux cristaux mixtes qui se forment dans les solutions mélangées de composition diverse, ils présentent distinctement deux types différents de forme qu'on peut ramener à celui des deux sels simples; on obtient des tablettes rectangulaires riches en azotate potassique et montrant la croix d'interférence à la lumière polarisée convergente et des aiguilles tenues, pauvres en azotate potassique, qui ne montrent qu'une bande noire à cet examen optique. Par malheur les cristaux étaient trop petits et trop déliquescents

1) Handbuch der krystallographischen Chemie, I, p. 345, Fig. 78, et p. 347, Fig. 79 (1881).

Digitized by Google

pour qu'on pût les soumettre à un examen chimique et physique exact.

D'après l'opinion de l'auteur, nous avons ici un cas d'isodimorphisme et deux espèces de cristaux mixtes qui, bien que rhombiques tous les deux, appartiennent cependant à des types différents et ont des rapports axiaux différents à l'instar des deux sels simples.

6. $RbAzO_3$, $CsAzO_3$, $TlAzO_3$. Le temps a manqué à M. Retgers pour étudier soigneusement l'isomorphisme de ces azotates entre eux et avec les autres azotates des métaux alcalins. Cependant il fait, à ce sujet, quelques remarques qui ne sont pas dénuées d'intérêt.

L'azotate thalleux cristallise sous la forme de prismes rhombiques, ressemblant tout à fait à ceux de l'azotate potassique. Le rapport axial est encore le même et selon toute probabilité les deux sels sont vraiment isomorphes. D'après M. Fock [1]) ils peuvent fournir des cristaux mixtes, qui cependant ne forment pas de série complète.

Quant aux azotates césique et rubidique, on les trouve notés comme étant hexagonaux d'après les données de M. Bunsen [2]). M. Rammelsberg [3]), en se basant sur l'analogie de l'angle de la pyramide hexagonale avec celui des rhomboèdres de $NaAzO_3$, admet l'isomorphisme de ce sel avec les deux azotates nommés.

Cependant ceux-ci ont un aspect extérieur tout différent, ressemblant presque à celui du quarz et de même à un type pseudohexagonal, mais rhombique en réalité, que présente l'azotate potassique. En prenant en considération que le caractère chimique du césium et du rubidium ressemble beaucoup plus à celui du potassium qu'à celui du sodium, — que le volume moléculaire du composé $RbAzO_3$ s'accorde

---

1) Zeitschrift f. Kryst., **4**, p. 588 (1880).
2) Pogg. Ann., **113**, p. 337.
3) Krystallogr. Chemie, **1**, p. 351.

Digitized by Google

beaucoup mieux avec celui de $KAzO_3$ que de $NaAzO_3$, — enfin que l'examen optique à la lumière polarisée convergente démontre que les deux azotates rares sont biaxes, M. Retgers arrive à la conclusion que les azotates rubidique et césique sont rhombiques et non hexagonaux; probablement ils sont encore isomorphes avec l'azotate thalleux, comme cela semble ressortir de l'analogie de l'angle du prisme dans les quatre sels suivants:

$$KAzO_3 \infty P = 118°.50'$$
$$RbAzO_3 \infty P = 120°$$
$$CsAzO_3 \infty P = 120°$$
$$TlAzO_3 \infty P = 125°.45'$$

L'isomorphisme des trois premiers azotates avec le quatrième n'est cependant admis par l'auteur que sous réserve; en effet la preuve directe de cet isomorphisme ne saurait être donnée que par l'examen physique des cristaux mixtes appartenant à une série continue de mélanges isomorphes.

Le résultat final des recherches de M. Retgers sur l'isomorphisme des azotates des métaux univalents est consigné dans le tableau suivant:

Composition.	Rhombique. Rapport axial			Hexagonal (rhomboédrique).
	0.59 : 1 : 0.70.	0.96 : 1 : 0.85.	0.94 : 1 : 0.37.	
$KAzO_3$	stable	instable	instable	instable
$RbAzO_3$	"	(")	(")	(")
$CsAzO_3$	"	(")	(")	(")
$TlAzO_3$	"	(")	(")	(")
$(AzH_4)AzO_3$	instable	stable	"	"
$AgAzO_3$	"	instable	stable	"
$NaAzO_3$	"	"	instable	stable
$LiAzO_3$	(")	(")	(")	"

Digitized by Google

On y voit d'un coup d'oeil, que l'isomorphisme direct n'est possible que pour les modifications stables des azotates rhombiques de K, Rb, Cs et Tl et des azotates hexagonaux de Na et Li. Les azotates ammonique et argentique occupent une place isolée. Probablement chaque azotate peut apparaître à l'état non stable sous toutes les formes indiquées. (Quand le mot non stable est mis entre parenthèses, l'auteur a voulu indiquer que les cristaux mixtes qui contiendraient cette modification, n'ont pas été réalisés; l'existence de cette forme non stable n'est donc admise que par hypothèse).

Il est encore à remarquer que les rapports axiaux indiqués ne valent qu'approximativement pour les différents membres d'une série verticale et que le tableau des modification stables et non stables n'est applicable qu'aux cristaux formés dans des solutions aqueuses. En effet il se peut très bien que dans des circonstances différentes il se formerait des modifications stables qui sont indiquées comme non stables dans le tableau. Ainsi par exemple les composés $KAzO_3$, $(AzH_4)AzO_3$ et $AgAzO_3$ affectent la forme rhomboédrique stable près de leur point de fusion [1]).

A. C. O.

---

1) Pour ceux qui s'intéressent particulièrement de l'étude de l'isomorphisme, je veux remarquer qu'il paraîtra sous peu dans le Tome V des „Annales de l'École Polytechnique de Delft," un mémoire étendu de l'auteur où il a exposé amplement ses vues et ses considérations sur cette partie importante de la physico-chimie.

Digitized by Google

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Sur un état allotropique de l'argent.

PAR M. A. J. A. PRANGE.

Dans les dernières années un chimiste américain M. CAREY LEA [1]) a publié quelques articles remarquables dans lesquels il décrit différentes modifications de l'argent.

Les états allotropiques examinés par lui étaient les suivants:

A. Argent soluble, rouge foncé en solution, lilas clair, bleu ou vert à l'état humide, vert bleuâtre brillant d'un éclat métallique à l'état sec.

B. Modification insoluble de A.

C. Argent couleur d'or, insoluble dans l'eau.

Ces trois modifications de l'argent avaient les propriétés suivantes en commun:

1°. Elles s'amalgamaient facilement avec le mercure.

2°. Elles se convertissaient en argent ordinaire, sans dégagement de gaz, par l'action d'acides minéraux faibles.

3°. Elles donnaient des colorations magnifiques avec les halogènes.

1) American Journal of Science, (3) XXXVII, 476. XXXVIII, 47, 129 A°. 1889 et 1890.

Digitized by Google

Dans le but de trouver un nouveau point de départ pour l'étude de la question: Existe-t-il des combinaisons du protoxyde d'argent, oui ou non? j'ai tâché de contrôler ce travail. Pour le moment je me suis borné à examiner le premier état allotropique décrit par M. Carey Lea, mais j'espère avoir l'occasion de continuer mes recherches.

Celles-ci se divisent en deux parties:

1°. L'étude du liquide rouge, qui serait selon M. Carey Lea une solution aqueuse d'argent.

2°. L'étude de la matière solide, contenue dans ce liquide rouge.

CHAPITRE I.

PRÉPARATION ET PROPRIÉTÉS DU LIQUIDE ROUGE ARGENTIFÈRE.

§ 1. *Préparation.*

La manière, dont je préparai le liquide rouge est principalement celle qui était indiquée par M. Carey Lea. Cependant dans le cours de mes recherches je trouvai qu'il fallait la modifier selon qu'on voulait se procurer le liquide même, ou la matière solide qu'elle contient.

Comme meilleure méthode à suivre pour la préparation du liquide j'indique la suivante:

On dissout 50 gr. d'azotate d'argent dans 500 c. c. d'eau distillée et l'on verse cette solution dans un vase à précipiter d'une capacité de quelques litres. On dissout ensuite 280 gr. de citrate de sodium cristallisé (le tricitrate ordinaire) dans 700 c. c. d'eau et l'on filtre ces solutions, si cela est nécessaire. On mêle ensemble ces deux derniers liquides, par cela la couleur vert bleuâtre de la solution du sulfate ferreux change en vert jaune foncé, conséquence de la formation de citrate ferreux. En versant maintenant ce mélange dans le vase contenant la solution argentique, on voit se

Digitized by Google

former d'abord un précipité blanc de citrate d'argent, qui bientôt, réduit par le sel ferreux, change de couleur et devient rouge. La couleur rouge se fonce de plus en plus et finalement le précipité est presque noir. On remue le mélange pendant quelques minutes puis on l'abandonne au repos.

Après une demi-heure le précipité s'est déposé et l'on peut transvaser le liquide jaune foncé qui surnage. Ensuite l'on verse un peu d'eau sur le résidu et on le divise dans plusieurs vases à précipiter, dans lesquels on verse enfin une plus grande quantité d'eau. La couleur du précipité change alors ; de noir bleu elle devient lilas clair et la matière passe manifestement à un état où elle commence à se dissoudre. Après quelques heures de repos une grande partie s'est dissoute et il s'est formé un liquide rouge, plus ou moins translucide, selon la concentration. On filtre au moyen d'un filtre double dans un flacon, en partie rempli d'eau et l'on obtient de cette façon une solution limpide.

Il est à remarquer que la matière ne se dissout que très lentement dans l'eau et que le liquide est moins limpide, lorsqu'on verse subitement une grande quantité d'eau sur une petite quantité du précipité pour se procurer ainsi une solution. Aussi est-il absolument nécessaire de faire la préparation dans l'obscurité, ou tout au moins à l'abri de la lumière du jour. Enfin il vaut beaucoup mieux se préparer des solutions faibles car les fortes se décomposent plus rapidement.

Le liquide préparé de la manière indiquée est d'un rouge clair et à un certain degré de dilution, transparent tant dans la lumière incidente que dans la lumière transmise.

§ 2. *Propriétés.*

Par le temps ce liquide, quel que soit son degré de concentration, se trouble et au fond du vase se dépose une poudre noire.

Digitized by Google

Les liquides concentrés produisent déjà ce phénomène en peu de jours; ceux qui sont plus dilués peuvent se conserver quelques semaines sans changer.

Presque toutes sortes de substances amènent une décoloration du liquide rouge, lorsqu'on les y ajoute, tandis que se dépose la poudre noire mentionnée déjà. Ce phénomène se produit non seulement par les acides, les alcalis, et les solutions salines mais même par la poudre de quartz et de graphite.

Cette propriété est tellement conforme à celle des colloïdes décrits par M. van Bemmelen, que je présumai la présence d'un colloïde dans le liquide rouge.

Afin de contrôler l'exactitude de cette supposition j'ai fait les expériences suivantes:

Une certaine quantité d'un liquide récemment préparé tout à fait limpide fut versée dans un dialysateur, qui se composait d'un filtre à plis de papier parchemin, placé dans un vase à précipiter, partiellement rempli d'eau.

Après 24 heures je transportai le filtre dans un autre vase contenant de l'eau et j'examinai l'eau du premier, qui s'était un peu colorée en jaune. Je n'y pus trouver aucune trace d'argent, même après l'avoir évaporée jusqu'à un dixième du volume primitif.

Le résultat fut encore négatif lorsque le dialysateur avait séjourné tout une semaine dans l'eau; pendant ce temps le liquide s'était troublé.

Le liquide contient donc un colloïde à l'état dissous.

Le liquide qui s'est troublé, ne se laisse pas filtrer, pas même par une couche humide d'amiante fin et comprimé de 15 c. m. d'épaisseur. Un vase poreux ne laisse passer que la solution du sel de fer. Puisqu'une solution de dextrine y passe bien il faut admettre que dans les pores du vase le liquide dissout de l'air ou des sels (ou tous deux) et que c'est là ce qui précipite la matière solide.

La seconde supposition possible, que le liquide tienne la

Digitized by Google

matière solide en suspension, ne saurait être admise pour la raison suivante.

L'expérience connue de M. Tyndall, dans laquelle un cône de lumière très intense est introduit dans un liquide ou un gaz, donne une preuve certaine de la pureté (optique) de ces substances. Si le liquide contient des particules en suspension le cône subit des ondulations et la lumière émergente est polarisée, tandis que si le liquide est complètement limpide, la lumière n'est pas polarisée et le cône reste calme.

Cette expérience faite avec le liquide rouge récemment préparé et parfaitement limpide donna le résultat suivant:

Le cône lumineux resta calme et observé par un prisme de Nicol ou de spath calcaire il ne donna aucun indice de polarisation.

Après l'addition d'une très petite quantité d'azotate de potassium au liquide le cône montra des ondulations et la lumière émergente était polarisée.

La substance présente dans le liquide rouge est un colloïde qui est dissous dans l'eau.

J'ai déterminé en même temps le spectre d'absorption de cette solution. Je versai la solution dans une cuvette cunéiforme en verre, par laquelle je fis passer de la lumière solaire concentrée. La cuvette était placée de telle sorte que le sommet du cône lumineux se trouvait au milieu entre les parois de verre, la lumière émergente fut examinée au spectroscope.

A cette occasion je pus me convaincre de la forte absorption que la lumière subit dans ce liquide. Une couche de moins d'un centimètre d'épaisseur d'une faible solution ne contenant que 0.7 gr. d'argent par litre, absorbait déjà si complètement la lumière, qu'on ne pouvait plus rien en apercevoir. Il fallait donc observer le spectre avec une couche très mince et une dilution très grande du liquide.

La lumière du jour et à plus forte raison la lumière solaire directe agit sur le liquide rouge et le trouble en peu de temps.

Digitized by Google

Si l'on expose le liquide limpide dans un flacon bien bouché à l'action de la lumière diffuse, l'on peut y observer déjà dans l'espace de quelques jours un nuage noir; après quinze jours le liquide est devenu à peu près incolore et il ne contient plus d'argent; au fond du flacon la matière solide s'est déposée comme une poudre noire.

Cette sensibilité à la lumière qui rend nécessaire la préparation dans l'obscurité, exige aussi qu'on conserve le liquide dans des lieux où la lumière ne pénètre pas.

Les variations de la température font également changer le liquide. Si l'on chauffe le liquide passablement dilué, il reste au commencement parfaitement limpide, mais en continuant le chauffage il perd sa couleur. Si l'on a fait bouillir le liquide pendant quelque temps, il est devenu presqu'entièrement incolore et toute la matière dissoute (argentifère) s'est déposée au fond du vase. La liqueur surnageante, qui présente une teinte faiblement jaunâtre par sa teneur en sels ferriques est complètement exempte d'argent.

Si l'on fait congeler le liquide rouge, la glace formée est très fragile, brune dans les couches inférieures, noirâtre à la surface.

Si l'on fait dégeler dé nouveau cette glace, le liquide a une couleur beaucoup moins foncée, quoiqu'il soit encore toujours transparent, tandis qu'une partie de la matière se dépose au fond du vase. Quelquefois j'obtenais un miroir brillant.

Ici aussi l'on observe que la matière précipitée ne se redissout pas dans la liqueur surnageante et que, agitée avec de l'eau, elle ne reste qu'en suspension.

Ces résultats s'accordent avec ceux qui ont été obtenus par M. Ljubawin [1]). Ce savant examina les phénomènes qui se présentent lorsqu'on fait congeler des solutions de colloïdes, p. e. d'acide silicique, de sulfure d'antimoine, de sulfure de cuivre, d'hydroxyde de fer et de dextrine. S'il faisait

---

1) Zeitschr. Allgem. Chem. IV, 486.

Digitized by Google

congeler et dégeler de telles solutions la majeure partie du colloïde s'était déposée mais la liqueur contenait encore toujours un peu de la matière dissoute.

La teneur en argent de quelques échantillons récemment préparés du liquide rouge fut déterminée selon la méthode de M. Volhard.

La sensibilité de cette méthode, quoique moins grande que celle de la méthode de Gay-Lussac, en tenant compte du précipité réciproque, est cependant plus que suffisante pour un dosage ordinaire. L'incertitude d'un dosage effectué par moi, n'est jamais de $^1/_{40}$ c. c. c'est à dire d'une demi-goutte. Puisqu'un c. c. de ma liqueur titrée précipite 10.8 milligr. d'argent, l'incertitude est d'un quart de milligramme.

Ce résultat s'accorde avec ceux de M. van Riemsdijk, qui arrive à la conclusion que l'incertitude est d'un quatrième de millième (expression technique pour $^1/_4$ de mgr. d'argent).

M.M. Loeb et Nernst qui firent plusieurs dosages d'argent selon cette méthode, dans le laboratoire de M. Ostwald, trouvèrent l'incertitude de beaucoup plus faible, à savoir de $^1/_{30}$ c. c. d'une solution centinormale, ou de 0.03 de milligr.; mais ils opéraient seulement sur quelques centigr. d'argent.

Une solution passablement diluée contenait 0.702 gr. d'argent par litre; 100 c. c. exigeaient 6.5 c. c. d'une solution décinormale de sulfocyanure d'ammonium; puisqu'un c. c. de cette solution précipite 10.8 mgr. d'argent, un litre du liquide rouge contient $10 \times 6.5 \times 0.0108 = 0.702$ gr. d'argent.

Le plus fort degré de concentration d'une solution limpide que j'ai pu atteindre était tel que le liquide avait une teneur de 4.75 gr. par litre. Ce liquide était épais comme du sirop, il avait la couleur du brome et était si peu stable que déjà au bout de trois jours il s'était formé un épais dépôt noir au fond du flacon bien bouché. En diluant alors le liquide

Digitized by Google

il se troublait, tandis qu'immédiatement après la préparation la dilution produisit une liqueur limpide et transparente.

Le liquide contenait comme impureté beaucoup de sel de fer; 280 c. c. d'un liquide rouge contenant 0.702 gr. d'argent par litre furent évaporés à siccité dans une capsule et dans l'air raréfié, un miroir magnifique s'était déposé contre la paroi. La capsule séchée pendant une heure à 100° C. contenait un résidu de 5.970 gr. de matière solide dont 0.1944 gr. seulement était de l'argent.

Enfin j'ai fait quelques expériences thermochimiques avec le liquide, mais à cause des appareils défectueux, dont j'ai dû me servir, je ne puis soutenir que le sens et non la grandeur des résultats.

La chaleur de dissolution fut déterminée en précipitant le liquide au moyen d'une solution très forte d'azotate d'ammonium; j'ai tenu compte de la chaleur de dilution. Le résultat trouvé pour la chaleur de dissolution est:

pour	1	gr.	d'argent	sur	2.179	litres	d'eau	+ 250.98	calor.
„	1	„	„	„	0.2258	„	„	+ 126.73	„

d'où il résulte que la solution la plus concentrée est la moins stable.

CHAPITRE II.

PRÉPARATION ET PROPRIÉTÉS DE LA MATIÈRE SOLIDE DISSOUTE.

Pour la préparation de la matière solide je me servis comme M. Carey Lea de la propriété des solutions salines de précipiter cette matière du liquide rouge, et je choisis comme sel l'azotate d'ammonium.

Les modifications apportées par moi dans la préparation

Digitized by Google

selon M. Carey Lea avaient en vue deux choses: épargne de temps et plus grande pureté de la matière.

La méthode de préparation que j'ai suivie est la suivante:

On mêle la solution d'azotate d'argent à celle du mélange de sulfate ferreux et de citrate de sodium décrit à la page 122 et on verse le précipité sur un filtre. On enlève l'eau-mère au moyen de la trompe, on dissout le précipité dans l'eau et on reprécipite la matière dissoute par une quantité tout juste suffisante d'azotate d'ammonium. On décante le liquide, on verse de l'eau fraîche sur le résidu, tandis que, chaque fois lorsque la matière commence à se dissoudre on ajoute autant d'azotate d'ammonium qu'il en faut pour empêcher la dissolution. On continue de cette façon à laver et à décanter jusqu'à ce qu'on ne trouve plus de fer dans le liquide qui passe.

Ensuite on verse la matière sur un filtre et on la lave à l'alcool de 90 % jusqu'à ce que cet alcool ne donne plus de coloration jaune en y ajoutant le réactif de Nessler. La matière est séchée ensuite dans un exsiccateur. Lorsque la matière qui en se desséchant forme de petits grumeaux, se détache du filtre on la met dans une capsule, on la divise au moyen d'une baguette et on la place de nouveau dans l'exsiccateur. Sans cette précaution la matière, quoique apparemment sèche, reste un peu humide et ne perd que très difficilement cette humidité, ainsi qu'il résulte de l'expérience suivante.

Dans un petit creuset en porcelaine, du poids de 13,8069 gr. je plaçais quelques grumeaux de la matière. Le poids du creuset avec la matière était:

au commencement			16.7437	gr.
après	6	jours	16.7418	„
„	10	„	16.7406	„
„	16	„	16.7387	„
„	22	„	16.7360	„
„	35	„	16.7280	„
„	40	„	16.7240	„

Digitized by Google

Après ce temps le poids resta constant.

Je fais remarquer qu'il est absolument nécessaire de faire la préparaticn et le desséchement dans l'obscurité. Sans cette précaution le produit se transforme en une poudre de couleur d'or, apparemment le troisième état allotropique de l'argent, décrit par M. Carey Lea.

Le produit obtenu de la façon décrite est une poudre lourde foncée d'un noir bleuâtre, qui par compression prend l'éclat métallique et se laisse facilement pulvériser. Il est complètement insoluble dans l'eau; des acides minéraux dilués et l'acide acétique (1 p. d'acide acétique glacial sur 2 p. d'eau) le changent en très peu de temps en une poudre grise métallique qui, quand on a employé l'acide azotique, s'y dissout rapidement.

Il n'est pas étonnant que la matière soit devenue insoluble dans l'eau, car on a observé la même chose chez d'autres colloïdes, tel que l'hydroxyde ferrique.

Triturée avec du mercure à la température ordinaire, la substance donne instantanément un amalgame blanc.

Etendue à l'état humide sur du papier ou sur un verre de montre elle forme, par le desséchement à l'air, un magnifique miroir. Ce miroir est parfait et j'ai été à même de préparer des miroirs concaves très beaux.

En la chauffant, la matière change son apparence extérieure déjà au dessous du rouge, elle devient blanche et s'entasse. On peut constater alors qu'elle est souillée par des sels de fer car la masse calcinée ne se dissout plus entièrement dans l'acide azotique, mais laisse un résidu de couleur rouge, qui est de l'oxyde ferrique.

Pour rechercher la composition du produit, je fis les analyses suivantes:

I. 2.9166 gr. de substance, préparée selon la méthode de M. Carey Lea, furent calcinés dans un petit creuset et perdirent 0.0762 gr. c'est à dire 2.66 %.

Le résidu fut dissout dans l'acide azotique, filtré de l'oxyde de fer non dissous et étendu d'eau jusqu'à un volume de

Digitized by Google

500 c. c.; 50 c. c. de cette solution exigeaient dans le titrage selon M. Volhard 26 c. c. d'une solution décinormale de rhodanure d'ammonium (selon trois dosages concordants). Il en résulte que le résidu contenait $10 \times 26 \times 10.8 = 2.808$ gr. d'argent. La teneur en argent de la substance est donc de $\frac{2.808}{2.9166} \times 100 = 96.26\ \%$.

II. 2.233 gr. de substance, préparée selon ma méthode, perdirent dans la calcination 0.0284 gr. donc 1.27 %.

Le résidu fournit, en le traitant avec de l'acide azotique, 0.0154 gr. d'oxyde ferrique non dissous = 0.69 %. La teneur en argent de la substance était donc de $100 - (1.27 + 0.69) = 98.06\ \%$.

Comme la matière perd par la calcination 2.66 % selon la première analyse et 1.27 % selon la seconde elle ne peut pas être de l'oxydule d'argent (Ag_4O) car celui-ci devrait perdre 3.56 % de son poids par la calcination.

Pour démontrer que la matière n'est en effet que de l'argent à l'état allotropique j'ai fait les expériences suivantes:

Dans un tube de verre difficilement fusible, je plaçai une nacelle en porcelaine contenant la matière. En y faisant passer un courant de bioxyde de carbone je chauffai au rouge et je recueillis les gaz qui se dégageaient dans une cloche graduée remplie d'une solution de potasse caustique (de 10 %) et placée dans une cuvette également remplie de cette solution. L'une des extrémités du tube, celle qui était reliée à l'appareil fournissant l'acide carbonique, était étirée en forme de baïonnette. L'acide carbonique, avant d'entrer dans le tube, fut purifié dans un petit flacon laveur rempli d'eau et relié à un petit tube en U contenant du bicarbonate de sodium et du chlorure de calcium. Le bout non étiré du tube portait un tube recourbé. Après que le courant de gaz eût passé pendant deux heures, je pouvais bien admettre que l'air était expulsé complètement des appareils; le tube recourbé fut alors placé sous la cloche graduée et

Digitized by Google

je commençai à chauffer la nacelle. Ayant chauffé au rouge pendant une demi heure, la matière s'étant transformée par conséquent en argent ordinaire, je laissai refroidir le tube dans le courant de gaz. Je n'avais pu recueillier sur la potasse caustique que 1.5 c. c. de gaz, ce qui était de l'air contenu dans l'acide carbonique. La matière avait perdu 0.038 gr. de son poids par la calcination. Il en résulte clairement que l'argent n'est pas combiné à quelqu'autre élément. En effet si la matière était une combinaison argentique elle ne pourrait être qu'une combinaison avec l'oxygène ou l'hydrogène à cause de sa forte teneur en argent.

Ces deux suppositions cependant ne sauraient être admises, car si la perte de 0.038 gr. devait être attribuée à un dégagement d'oxygène j'aurais dû recueillir non 1.5 c. c. mais 28 c. c. et si elle était causée par un dégagement d'hydrogène j'aurais dû trouver 431 c. c. de gaz. Le poids de la matière que j'avais mis dans la nacelle était de 1.562 gr., la perte pendant la calcination s'élevait donc à 2.43 %. A dessein je choisis pour cette expérience et pour la suivante un produit moins pur afin de rendre mes conclusions plus certaines.

Dans l'expérience suivante, où la matière subit une perte de 0.1082 gr. pendant la calcination, j'avais recueilli 8 c. c. de gaz, qui dans l'analyse indiquaient 12.2 % d'oxygène et par conséquent étaient de l'air.

Il en résulte que la matière solide dissoute dans le liquide rouge est de l'argent, souillé par des sels de fer, dans un état allotropique.

J'ai déterminé aussi la chaleur de transformation de l'argent allotropique en argent ordinaire. A cette fin la matière (un peu humectée pour éliminer la faute de la chaleur de l'humectation) fut transformée en argent ordinaire au moyen d'acide sulfurique faible.

Je trouvai les chiffres suivants:

Chaleur de transformation d'un gramme d'argent colloïde + 59.3 et + 60.6 cal. en moyenne 60 cal.

Digitized by Google

Mes résultats peuvent se résumer dans les thèses suivantes:

1°. Le liquide rouge, obtenu par réduction d'azotate d'argent au moyen du citrate ferreux est une solution aqueuse d'argent colloïde.

2°. L'argent colloïde est une modification moins stable de l'argent ordinaire.

A la fin de mes recherches j'exprime aussi ma profonde gratitude envers M. le Prof. H. C. Dibbits pour son secours très apprécié et ses renseignements.

Laboratoire de Chimie inorganique.

Utrecht, Septembre 1890.

Digitized by Google

Action de l'acide azoteux sur les corps azotés [1]).

PAR M. E. A. KLOBBIE.

NOTICES HISTORIQUES.

Outre l'ammoniaque elle-même il n'y a parmi ses dérivés inorganiques, que l'hydroxylamine et l'hydrazide ou diamide N_2H_4, dont on a étudié la réaction avec l'acide azoteux.

Parmi les dérivés organiques les amines primaires, tant de la série grasse que de la série aromatique, donnent comme produit final des corps dérivant de ces amines par substitution du groupe NH_2 par OH. Comme produits intermédiaires on observe chez les amines grasses, des azotites, dont quelques-uns sont assez stables, p. e. l'azotite de l'amine ψ hexylique qui n'est décomposé en solution aqueuse, qu'à la température du bain de sable.

Le produit intermédiaire chez les amines aromatiques est un dérivé diazoïque, tandis qu'aucun azotite n'a été isolé jusqu'à ce jour. L'existence passagère d'un corps diazoïque, engendré par l'action de l'acide azoteux sur les amines grasses, est trahie par les produits accessoires de cette action, à savoir les hydrocarbures non saturés. Ainsi M. V. MEYER [2]) et M. LINNEMANN [3]) ont constaté que la propylamine normale

---

1) Extrait de la Thèse pour obtenir le doctorat en chimie par E. A. KLOBBIE. Leide, Juillet 1890.

2) B. B. **1877**, 132.

3) Ann. **162**, 5.

Digitized by Google

fournit le propylène, réaction qu'on peut représenter par:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2.NH_2.HNO_2 \end{array} = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2-N=N \end{array} OH + H_2O = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH-N \\ | \quad\; || \\ CH_2-N \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH \\ || \\ CH_2 \end{array} + N_2 + H_2O$$

et qui est analogue à la genèse de l'éther fumarique par l'intermédiaire de l'éther diazosuccinique (Curtius).

Le pouvoir condensatoire du groupe diazo est plus prononcé chez les acides α-amidés dérivant des hydrocarbures saturés et chez les amines aromatiques, de sorte qu'en général on obtient de ces corps, par l'action de l'acide azoteux, des produits plus compliqués, les éthers diazoïques de M. Curtius et les corps azimidés.

Les amines secondaires produisent quelquefois des azotites, p. e. la diisobutylamine (Ladenburg) et la diisopropylamine (v. d. Zande), mais généralement la réaction ne se termine pas là, et le produit final est une nitrosamine. La dibenzylamine qui ne donne qu'un azotate, et l'hydrophénylacridine qui fournit l'azotite de phénylacridine forment exception.

Les amines tertiaires de la série grasse, ne sont pas attaquées par l'acide azoteux; celles de la série aromatique se comportent d'une autre manière: p. e. la diméthylaniline donne la soidisante nitrosodiméthylaniline, mais si la place para par rapport au groupe amido est occupée, l'acide azoteux chasse par oxydation l'un des groupes méthyle et donne naissance à une vraie nitrosamine. Ainsi la diméthylaniline parabromée donne le corps: $C_6H_4\overset{1}{Br}.\overset{4}{N}<^{NO}_{CH_3}$.

Les amides auxquelles M. Beilstein [1]) attribue une stabilité en présence de l'acide azoteux, plus grande que celle des amines, se décomposent selon M. Piria „avec une facilité remarquable" quand on les traite en solution dans l'acide azotique, par un courant de bi-oxyde d'azote (NO). Le pro-

1) Handb. 2te Aufl. I, 981.

Digitized by Google

duit de décomposition est un acide. Quand un corps est en même temps amine et amide, l'action de l'acide azoteux s'exerce en premier lieu sur le groupe amido qui lui imprime le caractère d'amine.

Les amidines, étudiées par M.M. Lossen et Mierau donnent d'abord des azotites, ensuite des corps dinitrosés, p. e.

$$C_6H_5 - C\begin{cases} N - NO \\ NH - NO \end{cases} \text{ ou } C_6H_5 - C\begin{cases} N - NO \\ N = NOH \end{cases}$$

La guanidine donne également un azotite, mais pas de dérivé dinitrosé. La cyananiline se convertit en oxanilide qui prend un groupe nitroso.

Les amidoximes sont attaquées en premier lieu dans leur groupe oximido et fournissent les amides; mais leurs éthers p. e. $C_6H_5 - C\begin{cases} NOCH_3 \\ NH_2 \end{cases}$ échangent le groupe amido pour OH.

Les hydrazines dont on distingue les primaires, les secondaires symétriques et les secondaires non symétriques, sont toutes attaquées par l'acide azoteux. M. Fischer préparait la nitrosophénylhydrazine, corps très instable qui se transforme en diazobenzolimide sous l'influence d'un alcali.

La diphénylhydrazine sym. c'est à dire l'hydrazobenzine fournit un dérivé dinitrosé (Baeyer) ou mononitrosé (Fischer). Les hydrazines non sym. sont décomposées tantôt par l'élimination de protoxyde d'azote (N_2O) et formation de nitrosamines, tel que les diméthyl-, diéthyl- et ditolyl-hydrazines; tantôt par la perte d'une certaine portion d'azote en forme de bi-oxyde d'azote (NO) et la regénération d'une amine secondaire, comme M. Knorr l'a démontré pour la pipérylhydrazine.

Les imines (le groupe NH lié à un seul atome de carbone) donnent comme produits finals des cétones; cependant on observe quelquefois des produits intermédiaires, tels que la nitrosoguanidine et la benzénylamidine dinitrosée.

Les corps contenant le groupe NH lié à deux groupes carbonifères se comportent trés différemment.

Ici le degré de négativité exerce une influence qu'on ne peut méconnaître, mais qui ne se fait pas jour en tous cas,

Digitized by Google

par le manque d'uniformité dans les circonstances qui ont présidé à la réaction.

Entre deux groupes CO, le groupe NH ne prend jamais un groupe NO, aussi peu qu'entre les groupes CO et CN.

Le groupe NH lié en même temps à CO et à un alkyle est tantôt nitrosé (diéthylurée sym, uréthanes monosubstituées, pyrrolidone) tantôt il ne l'est pas (l'acide hippurique est converti en acide benzoglycolique) et la diéthylurée sym. mononitrosée refuse un second groupe NO.

NH entre C_6H_5 et CO se comporte de différentes manières: la formanilide et l'acétanilide peuvent être nitrosées tandisque d'une part la benzanilide reste intacte, d'autre part l'acide oxanilique est décomposé en phénol, acide oxalique et azote.

L'oxanilide fournit un dérivé mononitrosé; celui-ci ne prend pas un second groupe nitroso.

Les exemples précités conduisent aux considérations suivantes:

Prenons un atome d'hydrogène, attaché à un atome d'azote: Cet atome sera attaqué par l'acide azoteux principalement selon le degré de négativité ou d'alcalinité des groupes ou des atomes qui saturent les deux autres affinités de l'azote. Dans l'ammoniaque ce sont deux atomes d'hydrogène; dans ce cas le produit formé, l'azotite d'ammoniaque est très facilement décomposé. Dans les amines primaires de la série grasse c'est un atome d'hydrogène et un groupe alkyle (moins positif que l'hydrogène); le produit est d'autant plus stable que le groupe alkyle est plus riche en carbone.

Dans les amines secondaires ce sont deux groupes alkyle, et le produit est d'abord un azotite, puis une nitrosamine pour la formation de laquelle une température de 100° ne suffit souvent pas même.

Il y a donc ici une influence qui contrarie l'attaque de l'acide azoteux. A plus forte raison peut-on s'attendre à une influence plus prononcée, quand l'atome d'hydrogène lié à l'azote, que nous considérons se trouve en compagnie d'un groupe effectivement négatif, tel qu'un reste d'acide.

Digitized by Google

C'est le cas chez les amides. Or j'ai remarqué plus haut, que les corps qui sont en même temps amines et amides, sont attaqués d'abord par le coté basique, et que les amides elles-mêmes ne sont pas facilement attaquables selon M. Beilstein.

Mais jamais la présence d'un seul groupe négatif, pas même celle du groupe carboxéthyle, n'est en état d'empêcher complètement l'action de l'acide azoteux.

M. Franchimont [1]) a dirigé l'attention sur le fait que de l'accumulation de groupes négatifs ne découle pas nécessairement une augmentation de l'influence exercée par le premier groupe négatif, comme il l'a remarqué dans l'action de l'acide azotique sur diverses substances.

On peut donc poser la question s'il serait possible de mettre l'hydrogène, lié à l'azote, sous une telle influence de groupes négatifs qu'il ne réagisse plus sur l'acide azoteux, et, cela fait, si par l'accroissement de la négativité de ces groupes, la susceptibilité de réagir ne revenait pas.

Les exemples cités plus haut répondent en sens affirmatif.

$C_6H_5 - NH - CO - CH_3$ est nitrosé
$C_6H_5 - NH - CO - C_6H_5$ ne l'est pas
$C_6H_5 - NH - CO - COOH$ réagit de nouveau.

Expériences.

Action de l'acide azoteux sur l'éther méthylique de l'acide amidoformique.

Cet éther, traité par l'azotite de sodium et l'acide sulfurique dilué, est décomposé quantitativement selon l'équation:

$$NH_2 . COOCH_3 + HNO_2 = N_2 + H_2O + CO_2 + CH_3OH$$

La quantité d'acide carbonique dégagé a été dosée.

0.2220 gr. donnèrent 0.1309 gr. de CO_2.

---

1) Rec. Trav. Chim. 1889, 308.

Digitized by Google

Donc:	Trouvé.	Calculé.
	58.97 %	58.7 %.

Action de l'acide azoteux sur l'éther éthylique de l'acide méthylamidoformique.

Cet éther, par un traitement analogue, fournit une séparation d'un liquide rouge jaunâtre, qu'on peut laver avec de l'eau et sécher sur du sulfate de sodium anhydre. Le rendement est presque quantitatif, quand on épuise les eaux du lavage par l'éther.

Soumis à l'analyse élémentaire ce corps donne le résultat suivant:

0.2210 gr. donnèrent 41.0 c.c. N à 19° et 765 m.m. corr.
0.1820 „ „ 0.2405 gr. CO_2 et 0.1036 gr. H_2O.

Donc:		N	C	H
	Trouvé	21.47	36.03	6.32
	Calculé	21.21	36.36	6.06

C'est donc le derivé nitrosé:

$$CH_3 - N<^{NO}_{COOC_2H_5}$$

Le poids spécifique à 15° est de 1.133. Le point d'ébullition est à 70° sous une pression de 27 m.m. de mercure. A la pression barométrique ordinaire le corps n'a pas de point d'ébullition, car il est décomposé en émettant des gaz.

Action de l'acide azoteux sur l'éther méthylique de l'acide méthylamidoformique.

Comme l'éther précédent, il donne un dérivé nitrosé, quand on le traite en solution aqueuse, avec le gaz N_2O_3 ou quand on y ajoute de l'azotite de sodium et de l'acide sulfurique dilué. Le produit, lavé à l'eau et desséché, présente la même couleur et la même odeur que le précédent. Il a le poids spécifique de 1.218 à 15° et fournit à l'analyse des chiffres, correspondant à la formule $CH_3 - N<^{NO}_{COOCH_3}$.

Digitized by Google

0.2358 gr. donnèrent 49.0 c.c. N à 21° et 767 m.m.
0.2747 „ „ 0.3064 gr. CO_2 et 0.1400 gr. H_2O.

Donc:		N	C	H
	Trouvé	23.9	30.42	5.66
	Calculé	23.72	30.50	5.08

Action de l'acide azoteux sur l'éther méthylique de l'acide éthylamidoformique.

Cet éther, soumis en solution aqueuse à un courant de gaz N_2O_3, se comporte comme le précédent. Il fournit un liquide rouge jaunâtre qui est le $C_2H_5 - N<^{NO}_{COOCH_3}$ d'un poids spécifique de 1.143 à 15° et qui donne à l'analyse élémentaire le résultat suivant:

0.1593 gr. donnèrent 29.8 c.c. N à 763 m.m. à 20°.
0.2447 „ „ 0.3263 gr. CO_2 et 0.1399 gr. H_2O.

Donc:		N	C	H
	Trouvé	21.41	36.18	6.17
	Calculé	21.21	36.36	6.06

Action de l'acide azoteux sur l'éther méthylique de l'acide acétylamidoformique.

Ce corps est formé par l'action du chlorure d'acétyle sur l'uréthane méthylique, en appliquant une chaleur modérée. Le produit recristallisé par l'éther se fond à 93°. Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, très soluble dans le chloroforme et facilement cristallisable de la benzine. L'analyse fournit le résultat suivant:

0.2000 gr. donnèrent 21.6 c.c. N à 20°.5 press. 772.8 m.m. à 15°.
0.2000 „ „ 0.3000 gr. CO_2 et 0.1116 gr. H_2O.

Donc:		N	C	H
	Trouvé	12.35	40.91	6.20
	Calculé	11.97	41.02	5.98

Digitized by Google

Traité par le gaz N_2O_3 en solution aqueuse, il se dégage des gaz, contenant de l'azote, des oxydes d'azote et de l'acide carbonique. L'acide carbonique fut dosé.

Une décomposition selon l'équation:

$CH_3CO.NH.COOCH_3 + HNO_2 = CH_3COOH + N_2 + CO_2 + CH_3OH$ exige 37.60 % de CO_2; en opérant sur 0.2000 gr. de substance, on trouva 38.83 et 38.44 %.

Action de l'acide azoteux sur l'éther méthylique de l'acide carboxyméthylamidoformique (imidodiformique).

Ce corps, déjà décrit [1]) sous le nom de carboxyméthyluréthane méthylique $NH(COOCH_3)_2$ fut préparé en mêlant des poids équimoléculaires des éthers méthyliques de l'acide chloroformique et de l'acide amidoformique, avec quatre fois leurs poids de toluène, et en ajoutant après échauffement, deux atomes de sodium par molécule des éthers. Le produit de la réaction était une masse jaune brunâtre, contenant du NaCl et du $COOCH_3.NNa.COOCH_3$. Après filtration, le sodium non attaqué fut éloigné, et le reste porté dans l'acide sulfurique dilué. Cette solution, par un épuisement réitéré avec du toluène, fournissait un corps cristallisé, fondant à 134°, très soluble dans l'eau, l'alcool, l'acétone et le chloroforme, peu soluble dans l'éther, et presque insoluble dans l'essence de pétrole.

Le résultat d'un dosage d'azote prouvait sa pureté:

0.2000 gr.	donnèrent	18.9 c.c. N à 17° pression 759 m.m. à 9°.5.	
0.2840 „	„	26.8 c.c. N à 16° pression 757.5 m.m. à 10°.	

Trouvé.	Calculé.
10.94 et 10.90 %	10.53 %

Traité de différentes manières par l'acide azoteux, aucune

1) Rec. 1889, 294.

Digitized by Google

réaction n'est observée; le corps reste intact et peut être regagné par épuisement avec du toluène.

Action de l'acide azoteux sur l'éther éthylique de l'acide diméthylamidoformique.

Ni un traitement par l'azotite de sodium et l'acide sulfurique dilué, ni le passage d'un courant de gaz N_2O_3 à travers la substance, même à chaud, n'eurent une influence appréciable. L'éther méthylique de l'acide diméthylamidoformique donnait un résultat semblable.

Action de l'acide azoteux sur l'éther éthylique de l'acide méthyl-acétyl-amidoformique.

Ce corps ne pouvait être préparé en faisant réagir l'anhydride acétique sur la nitrosométhyluréthane $CH_3 - N < {NO \atop COOC_2H_5}$. De même un traitement de méthyluréthane par l'anhydride acétique faillit, même en présence d'acétate de sodium.

Néanmoins l'anhydride acétique réagit sur la méthyluréthane sous l'influence du chlorure de zinc anhydre.

Un mélange de 30 gr. de $CH_3.NH.COOC_2H_5$ avec 60 gr. d'anhydride acétique et ± 4 gr. de $ZnCl_2$, chauffé à ébullition pendant quelques minutes jusqu'à coloration jaune, donne comme produit un liquide qui, après refroidissement et addition d'eau, peut être extrait par l'éther. Cet extrait, séché sur du carbonate de potassium, fournit par distillation fractionnée 37 gr. (85 % de la quantité théorique) d'une liqueur, bouillant à 189° corr., sous une pression de 768.5 m.m à 8°,5, et ayant le poids spécifique de 1.083 à 15°. Le point de fusion est entre — 9° et — 8°. L'analyse élémentaire fournit le résultat suivant:

0.2201 gr. donnèr. 18.0 c.c. N à 8°, pression bar. 761 m.m. à 5°.5
0,2030 gr. „ 0.3688 gr. CO_2 et 0.1400 gr. H_2O.

Donc:		N	C	H
	Trouvé	9.87	49.54	7.66
	Calculé	9.65	49.65	7.58

Digitized by Google

La méthylacétyluréthane absorbe le gaz N_2O_3 en se colorant en bleu foncé, mais n'en est pas attaquée, même à chaud. L'azotite de sodium et l'acide sulfurique dilué sont également sans action.

Propriétés du corps $CH_3 - N<^{NO}_{COOC_2H_5}$ et de ses homologues.

Cette substance liquide, dont les constantes physiques ont été données plus haut, est miscible en toutes proportions avec l'alcool, l'éther et la benzine; elle est peu soluble dans l'eau froide, un peu plus dans l'eau chaude. Elle passe avec les vapeurs d'eau, en majorité intacte. A — 20° elle ne se solidifie pas.

Comme liquide elle est rouge jaunâtre, comme vapeur jaune, ayant une odeur ressemblant de très près à celle de l'éther diazoacétique de M. Curtius. Elle affecte la peau, et l'inhalation fréquente de ses vapeurs occasionne une irritation prolongée des voies respiratoires.

Sous l'influence de la lumière, la substance humide ou la solution aqueuse acquiert une réaction acide et partant elle semble être décomposée.

L'analogie en composition avec la méthylnitro-uréthane éthylique invita à examiner l'action de l'ammoniaque.

Immédiatement il se présente une différence d'action, à savoir, que le dérivé nitré sec, seul ou en solution dans l'éther, est attaqué par le gaz ammoniaque, également séché, tandis que le dérivé nitrosé, dans les mêmes conditions n'en est pas altéré; la présence de l'eau est nécessaire à la réaction. Il se pourrait donc que l'eau en s'ajoutant au groupe NO pour produire $N<^{OH}_{OH}$, le rendît par cela plus

Digitized by Google

comparable au groupe NO_2. La réaction se formulerait donc ainsi:

$$CH_3—N<^{NOaq}_{COOC_2H_5} + NH_3 = CH_3.NH.NOaq + NH_2COOC_2H_5$$

Quand on introduit le corps nitrosé dans l'ammoniaque aqueuse à froid, un dégagement d'azote commence aussitôt, en même temps qu'une élévation de température a lieu, et le liquide devient incolore.

Dans trois expériences l'azote fut recueilli sur l'eau:

0.3070 gr.	du corps	donnèrent	55.6 c. c.	N	à 18°
0.3165 gr.	„	„ „	57.0 „	N	à 18°
0.3225 gr.	„	„ „	57.8 „	N	à 18°

pression barométr. 765 m. m. corr.

Donc: Trouvé 21.06 %; 20.00 % et 20.9 % d'N.
Calculé 21.2 % N.

L'azote doit être regardé comme étant fourni par la décomposition du corps $CH_3.NH.NO$.

Les autres produits de la réaction, l'alcool méthylique et l'uréthane éthylique, étaient facilement reconnus. Par l'évaporation du liquide sur l'acide sulfurique ou par l'épuisement du liquide avec de l'éther, l'uréthane fut obtenue en cristaux flexibles, du point de fusion de 53° et donnant un précipité rouge-brique avec l'azotate d'argent et la potasse caustique, réaction découverte par M. E. Mulder.

Un dosage d'azote fournit le résultat suivant:

0.2000 gr. donnèrent 27.0 c. c. N à 13° et 760.5 m. m. à 6°.
Donc: Trouvé 15.95 % N; Calculé 15.73 %.

Dans la littérature je n'ai trouvé que deux exemples d'une décomposition analogue de corps nitrosés:

M. Müller[1]) a constaté que le corps $NO_2.C_6H_4.N<^{NO}_{CO.CH_3}$ donna par un traitement avec l'ammoniaque aqueuse, du gaz azote et de la diazoamidobenzine nitrée.

---

1) Chem. Centralbl. 1877, 204 et 223.

Digitized by Google

L'acétamide qui probablement a été formée en même temps, n'a pas été remarquée par lui. M. v. Zotta [1]) a fait mention d'une décomposition de la diéthylurée nitrosée, effectuée par l'eau seule à une température au dessous de 100°. Le corps se partagerait en azote, éthylène, eau et isocyanate d'éthyle. Cependant cette observation est contredite par les expériences de M. Fischer [2]).

Les solutions aqueuses de mono- et de diméthylamine, se comportent de la même façon que l'ammoniaque envers la méthylnitroso-uréthane éthylique. Les produits correspondants $CH_3.NH.COOC_2H_5$ et $(CH_3)_2.N.COOC_2H_5$ furent reconnus à leurs points d'ébullition (165° et 147° corr.).

L'uréthane éthylique, en agissant comme l'ammoniaque devrait produire outre l'azote et l'alcool méthylique la carboxéthyluréthane éthylique, mais la réaction se passe d'une autre manière, fournissant l'azote et l'acide carbonique en volumes égaux, et $CH_3.NH.COOC_2H_5$.

Donc, tandisque le dérivé nitré $CH_3.N<^{NO_2}_{COOC_2H_5}$ donne avec l'ammoniaque une nitramine acide $CH_3.NH.NO_2$, le dérivé nitrosé fournit les produits de décomposition de la nitrosamine correspondante $CH_3.NH.NO$.

Guidé par la considération que cette nitrosamine, ayant probablement le caractère d'un acide faible, pourrait donner un sel de potassium, lors même que la combinaison avec l'ammoniaque ne serait pas stable, j'ai tâché de me procurer ce sel en faisant réagir l'uréthane nitrosée et la potasse caustique en solution aqueuse de 33 %.

Aussitôt que les corps se rencontrent, un dégagement d'azote se produit:

0.2766 gr. de la substance donnèrent 48.0 c. c. N à 18°. press. bar. 765 corr. Donc trouvé: 20.1 % N.

---

1) Ann. 179, 101.
2) B. B. 1876, 111.

Digitized by Google

Une réaction selon l'équation:

$$CH_3 . N<^{NO}_{COOC_2H_5} + 2KOH = CH_3OH + N_2 + K_2CO_3 + C_2H_5OH$$

exigerait 21.2 % N.

Le déficit s'explique par l'observation que pendant la réaction, des vapeurs jaunes remplissent l'espace au dessus du liquide et se soustraient à l'action de l'alcali. De plus, dans le liquide restant qui est incolore et doué d'une odeur de carbylamine, un très petit peu d'une substance demi-solide reste inattaqué.

La réaction consiste donc en une scission par l'eau qui produit la nitrosamine acide $CH_3 . NH . NO$ (qui est décomposée en azote et en alcool) et l'acide éthylcarbonique $C<^{OH}_{OOC_2H_5}$ (qui est attaqué par la potasse caustique).

Pour constater la naissance de cet acide éthylcarbonique ou de ses restes, et afin de pouvoir poursuivre quantitativement cette réaction, une nouvelle expérience fut faite où la potasse caustique fut remplacée par l'eau de baryte.

Le corps nitrosé, porté dans l'eau de baryte, produit un dégagement d'azote et la précipitation d'une substance blanche floconneuse (éthylcarbonate de barium ou $BaCO_3$). Le dégagement d'azote terminé, l'on peut décomposer par l'addition d'acide sulfurique dilué le précipité floconneux, décomposition qui est accompagnée d'un dégagement d'acide carbonique, que l'on fait passer, à l'aide d'un courant d'air, par un appareil à potasse de Geissler taré.

De cette manière on obtint le résultat suivant:

0.3365 gr.	donnèrent	60.0 c. c. N à 20° press. bar. 766 m. m. corr. et puis 0.1085 gr. de CO_2.	
0.3610 gr.	„	63.4 c. c. N à 19° press. bar. 766 m. m. corr. et puis 0.1169 gr. de CO_2.	

Donc Trouvé:	20.6 et 20.4 % N;	32.3 et 32.4 % de CO_2
Calculé:	21,2 % N;	33.3 % de CO_2

Non seulement les alcalis caustiques décomposent le corps

Digitized by Google

nitrosé, mais les carbonates alcalins l'attaquent aussi, quoique beaucoup plus lentement.

C'est la raison pour laquelle ce corps ne peut être desséché sur du carbonate de potassium.

Probablement aussi, le desséchement sur du carbonate de potassium du corps de M. Tafel [1]), $\begin{array}{l} CH_2 - CO \\ | \qquad\qquad > N - NO \\ CH_2 - CH \\ \qquad\qquad\quad CH_3 \end{array}$ la 1-nitroso-5-méthyl-pyrrolidone est la cause que ce corps n'a pas été obtenu à l'état de pureté suffisante par ce chimiste, d'autant plus que cette substance subit une décomposition analogue par la potasse caustique, et fournit outre l'azote l'acide γ-oxyvalérianique.

Quant à l'action de la potasse caustique, je veux rappeler la conduite de la nitrosotriacétonamine qui par association et abandon successif d'eau fournit de l'azote et de la phorone:

$$\begin{array}{l} (CH_3)_2 = C - CH_2 \\ \qquad\quad | \qquad\quad | \\ NO - N \qquad CO \\ \qquad\quad | \qquad\quad | \\ (CH_3)_2 = C - CH_2 \end{array} = \begin{array}{l} (CH_3)_2 = C = CH \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad CO + N_2 + H_2O \\ \qquad\qquad\quad | \\ (CH_3)_2 = C = CH \end{array}$$

Par des acides minéraux concentrés la méthylnitrosouréthane éthylique est décomposée tout comme les nitrosamines; le groupe NO est remplacé par H.

Le corps nitrosé est oxydé par une solution acide de permanganate de potassium, mais quoique la quantité d'oxygène consommée est d'environ un atome par molécule, cette quantité semble dépendre de la température et du temps, de sorte que la concordance des résultats de diverses expériences n'est pas satisfaisante. Je n'ai pu définir le produit formé, mais toutefois j'ai constaté que le groupe NO n'est pas converti en NO_2.

---

1) B. B. 1889, 1864.

Digitized by Google

La réduction de l'uréthane nitrosée $CH_3 - N<^{NO}_{COOC_2H_5}$ n'offre aucune difficulté; à 10 gr. de la substance, additionnée de 100 gr. d'eau et de 20 gr. de poudre de zinc, on ajoute peu à peu et en refroidissant par l'eau, la quantité calculée d'acide acétique.

Pendant cette réduction il ne s'échappe que peu d'hydrogène et une petite quantité (environ 0.5 gr,) d'une poudre blanche se sépare à la surface du liquide.

Par filtration on obtient un liquide incolore réduisant fortement la liqueur de Fehling et contenant sans doute l'hydrazine $CH_3 - N<^{NH_2}_{COOC_2H_5}$.

Toutes mes tentatives pour isoler cette hydrazine ont échoué; ni une sursaturation par la potasse caustique et extraction suivante avec l'éther; ni une distillation du liquide (rendu alcalin) n'ont fourni un résultat satisfaisant.

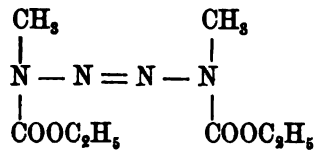
L'hydrazine ne se laisse pas précipiter comme oxalate, picrate, sulfate etc.; un courant de gaz acide chlorhydrique passé à travers la solution ne donne pas une cristallisation du chlorhydrate.

L'aldéhyde, la benzaldéhyde ou le diacétyle n'ont donné aucun produit de condensation dans les circonstances employées.

Le produit accessoire de la réduction, à savoir la poudre blanche qui était restée sur le filtre, mêlée avec l'excès de zinc, pouvait en être séparé par l'acide acétique, dans lequel il se dissout facilement.

Cette solution précipite de nouveau par addition d'eau. La substance, ainsi purifiée fond à 127—128° et se sublime à environ 180°; par un échauffement brusque elle se déflagre sans carbonisation. A l'analyse elle fournit un résultat concordant avec celui qu'on pourrait s'attendre pour une tétrazone de la formule:

Digitized by Google



0.2000 gr. donnèrent 42,4 c.c. N à 16° press. bar. 751.5 m.m. à 14°.

0.2000 „ „ 0.3019 gr. de CO_2 et 0.1280 gr. d'H_2O.

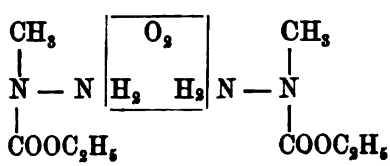
Donc:	N	C	H
Trouvé.	24.43	41.16	7.11
Calculé.	24.13	41.37	6.89

Cet éther éthylique de l'acide diméthyltétrazondicarbonique, soluble dans l'alcool, la benzine, l'acétone et l'acide acétique, peu soluble dans l'éther acétique et l'eau bouillante, insoluble dans l'eau, l'éther, l'essence de pétrole, l'ammoniaque, les alcalis et les acides dilués, subit une décomposition par les acides minéraux concentrés.

Avec l'acide sulfurique à froid par exemple un dégagement de gaz (environ 2 mol. par mol. de tétrazone) se manifeste, consistant en acide carbonique et en un corps inflammable. Le liquide restant, dilué d'eau, ne réduit plus la liqueur de Fehling; elle ne peut donc contenir la diméthyltétrazone symétrique.

Ce même corps, l'éther éthylique de l'acide diméthyltétrazondicarbonique se forme quand le liquide, contenant les produits de réduction du corps nitrosé, est traité avec un agent oxydant p. e. le permanganate de potassium, le chlorure ferrique, l'eau de brome etc. (excepté la liqueur de Fehling et l'acide azotique). L'eau de brome est le plus efficace; l'addition de ce réactif ne tarde pas à produire une séparation abondante de la tétrazone, ayant toutes les propriétés du produit accessoire ci-dessus décrit.

Cette oxydation peut donc être représentée par:



Digitized by Google

L'éther méthylique de l'acide méthylamidoformique nitrosé $CH_3 - N<^{NO}_{COOCH_3}$ est décomposé par l'amoniaque aqueuse selon l'équation :

$$CH_3 - N<^{NO}_{COOCH_3} + NH_3aq = CH_3OH + N_2 + NH_2.COOCH_3$$

L'uréthane formée a été reconnue par son point de fusion 55°, son point d'ébullition 176°, la réaction de M. E. Mulder avec l'azotate d'argent et par un dosage d'azote.

Par réduction on obtient la tétrazone :

$$\begin{array}{ccccccc} CH_3 & & & & & & CH_3 \\ | & & & & & & | \\ N & - & N & = & N & - & N \\ | & & & & & & | \\ COOCH_3 & & & & & & COOCH_3 \end{array}$$

(4 gr. du composé nitrosé fournirent 1 gr. de tétrazone).

Cette tétrazone, recristallisée par l'alcool, fond à 184° et fournit à l'analyse le résultat suivant :

0.2000 gr. donnèrent 47.8 c.c. d'N à 16° press. bar. 758 m.m. corr.

0.2000 „ „ 0.2567 gr. de CO_2 et 0.1112 gr. d'H_2O.

Donc :		N	C	H
	Trouvé.	27.85	35.00	6.18
	Calculé.	27.45	35.29	5.88

L'éther méthylique de l'acide éthylamidoformique nitrosé est décomposé par une solution d'ammoniaque ou de potasse caustique, de la même manière que le précédent.

0.3890. gr. de substance fournirent avec la potasse caustique 65.5 c.c. d'N humide à 21° ; press. bar. 760 m.m. corr.

Donc :	Trouvé.	Calculé.
	19.2 % d'N.	21.2 % d'N.

Ici aussi il restait un petit résidu.

Digitized by Google

La tétrazone correspondante $\begin{matrix} C_2H_5 \\ COOCH_3 \end{matrix}>N - N = = N - N<\begin{matrix} C_2H_5 \\ COOCH_3 \end{matrix}$ recristallisée par l'alcool fond à 88—89°.

Un dosage d'azote fournit le résultat suivant:

0.2000 gr. donnèrent 41.5 c.c. N à 16°, press. bar. 758 m.m. corr.

Donc:	Trouvé.	Calculé.
	24.50 % N.	24.13 % N.

Résumé et Conclusions.

Voici le tableau des corps traités avec l'acide azoteux:

A. $NH_2 . COOCH_3$ attaqué et decomposé.

B. C. D. $NH\begin{matrix} /CH_3 \\ \backslash COOCH_3 \end{matrix}$ et 2 homologues, attaqués et nitrosés.

E. $NH\begin{matrix} /CO . CH_3 \\ \backslash COOCH_3 \end{matrix}$ attaqué et décomposé.

F. $NH\begin{matrix} /COOCH_5 \\ \backslash COOCH_3 \end{matrix}$ non attaqué.

G. $N\begin{matrix} /CO . CH_3 \\ \backslash COOC_2H_5 \end{matrix}$ CH_3 non attaqué

H. I. $N\begin{matrix} /CH_3 \\ \backslash COOC_2H_5 \end{matrix} - CH_3$ et 1 homologue, non attaqués.

On remarque une influence des groupes négatifs sur les atomes d'hydrogène liés à l'azote, quant à leur susceptibilité de réagir avec l'acide azoteux, influence qui peut être mieux appréciée chez les combinaisons relativement simples que j'ai employées que chez celles qui ont été citées dans les „notices historiques".

Digitized by Google

Un seul groupe, même le plus négatif ne peut empêcher l'action de l'acide azoteux comme l'exemple A le montre. Que la décomposition d'A soit réellement une réaction secondaire, provoquée dans ce cas par la présence d'un second atome d'hydrogène lié à l'azote, et non une réaction primaire, causée par le caractère d'acide du réactif, cela est prouvé par les expériences sur B, C et D (qui sont nitrosés) où cet atome est remplacé par un groupe alkyle qui ne diffère pas considerablement en négativité avec l'atome d'hydrogène.

La même considération s'applique aux exemples E et G.

Si la décomposition de E serait attribuable à la présence (et non à la substance) de l'acide azoteux, G devrait aussi avoir été decomposé, ce qui n'est pas le cas.

Dans ces exemples l'atome d'hydrogène de E est donc nécessaire à la réaction, ce qui équivaut à dire que cette H indique la place où la molécule est attaquée par l'acide.

L'exemple F montre que deux groupes carboxyméthyle suffisent pour empêcher la réaction avec l'acide azoteux (et avec l'acide azotique).

Les exemples G, H et I font connaître une différence d'action entre l'acide azoteux et l'acide azotique; le dernier est en état d'éliminer l'un des groupes et de le substituer par NO_2; le premier est sans action.

La différence entre E et F montre que l'influence du groupe acétyle est moindre que celle du groupe carboxyméthyle.

L'exemple B indique que le groupe NO, une fois dans la molécule à côté du groupe carboxyméthyle, donne un produit assez stable: la décomposition de E ne peut donc être attribuée au groupe carboxyméthyle, au contraire on doit conclure que la décomposition commence par l'élimination du groupe acétyle. On a donc raison à croire que s'il était possible de former par voie indirecte le dérivé nitrosé de F, ce corps aurait une certaine stabilité. (Une chose comparable a été démontrée par M. Franchimont et moi

Digitized by Google

pour le corps $CH_2<^{SO_3H}_{SO_3H}$ qui n'est pas attaqué par l'acide azotique; mais quand on prépare le corps $H--C<^{SO_3H}_{SO_3H}—NO_2$ en partant de la chloropicrine, ce corps est très stable.)

Les exemples G, H et I comparés avec le corps $^{CH_3}_{CH_3}>\overset{+}{N}.$ $.C_6H_4.\overset{+}{X}$ font voir que l'accroissement de négativité des groupes qui sont liés à l'azote méthylé diminue la possibilité de remplacer ce méthyle par NO.

L'action des solutions de l'ammoniaque, des amines et des alcalis sur les dérivés nitrosés de B, C et D n'a pas fourni de nitrosamine acide (différence d'avec les dérivés nitrés, qui produisent une nitramine acide). La non-existence d'un tel corps p. e. $CH_3.NH.NO$ est en concordance avec tout ce que l'on sait des combinaisons nitrosées.

Le groupe NO et l'atome H ne sont jamais liés tous deux à un seul atome d'azote ou de carbone. M. V. Meyer et d'autres ont réduit successivement le nombre des corps auxquels on attribuait autrefois une constitution $>C^{H}_{NO}$; il est à prévoir que la même chose aura lieu pour ceux qu'on a formulés $—N^{H}_{NO}$.

Quand l'action de la méthyl- et diméthylamine sur les corps nitrosés B, C et D pourra être généralisée pour toutes les amines, on aura une méthode facile et quelquefois économique pour se procurer les uréthanes substituées. En effet le corps $CH_3—N<^{NO}_{COOCH_3}$ fournit par une amine quantitativement une uréthane alkylée, correspondant à l'amine employée, tandis que la voie ordinairement suivie pour préparer les uréthanes (l'action d'une amine sur un chloroformiate d'alkyle) ne donne pas de rendement quantitatif et met hors d'action la moitié de l'amine comme chlorhydrate.

Je n'ai pas été assez heureux pour isoler les produits de

Digitized by Google

réduction des corps nitrosés que j'ai eus entre les mains comme $CH_3 - N < {NH_2 \atop COOCH_3}$, mais une oxydation subséquente a fourni les tétrazones correspondantes p. e.

$$\begin{array}{ccccccc} CH_3 & & & & CH_3 \\ | & & & & | \\ N & - & N & = & N & - & N \\ | & & & & | \\ COOCH_3 & & & & COOCH_3 \end{array}$$

dont la formation est une preuve de la préexistence de ces hydrazines.

Leide, Octobre 1890.

Digitized by Google

EXTRAITS.

Sur la formation des sels en solution alcoolique,

PAR MM. CH. M. VAN DEVENTER ET L. TH. REICHER.

Afin d'éviter la dissociation d'un sel en ions lors de la formation de celui-ci par la combinaison d'un acide et d'une base ainsi qu'elle s'accomplit dans une solution aqueuse et afin de savoir quel serait l'effet calorique, si la dissociation pouvait être écartée, MM. VAN DEVENTER et REICHER [1]) ont déterminé la chaleur qui se développe dans la formation de l'acétate potassique dans l'alcool absolu par l'action de l'acide acétique pur sur l'éthylate potassique, réaction qui s'accomplit suivant la formule

$$C_2H_5OK + C_2H_4O_2 = C_2H_3O_2K + C_2H_6O.$$

Il ressort des expériences de M. RAOULT [2]) et de M. KABLUKOFF [3]) sur la tension de vapeur des solutions alcooliques qu'en effet, dans ces circonstances, il n'est pas question de la séparation d'ions libres.

1) J. f. phys. Chemie, V, 177.
2) C. R. **107**, 442, (1888).
3) J. f. phys. Chemie IV, 429.

Digitized by Google

Les auteurs préparèrent la solution de l'éthylate potassique en dissolvant un morceau de potassium pur dans l'alcool absolu; puis ils déterminèrent le titre du liquide contenu dans le calorimètre et enfin ils le saturèrent par l'addition de la quantité requise d'acide acétique glacial. Ils trouvèrent ainsi qu'il se développaient 7.28 cal. pour un atome de potassium, exprimé en grammes (39 gr. de K).

Afin de contrôler la valeur de leurs observations, les auteurs déterminèrent encore la chaleur de formation de l'éthylate potassique en dissolvant du potassium dans l'alcool absolu; ils trouvèrent ainsi pour 39 gr. de K. une valeur de 50.3 cal., chiffre qui s'accorde très bien avec celui que trouva M. Forcrand [1]) (49.25 Cal.).

Un second moyen de contrôle est fourni par la considération, qu'on peut déduire du chiffre, trouvé par M. Berthelot pour la chaleur de neutralisation de la potasse et de l'acide acétique en solution aqueuse, le nombre de calories qui se développent dans la réaction de l'éthylate potassique sur l'acide acétique en solution alcoolique. Cependant il faut pour cela connaître la chaleur de dissolution de l'acétate potassique dans l'alcool absolu. Les auteurs la déterminèrent en dissolvant une molécule d'acétate dans 90 molécules d'alcool. Ils trouvèrent de la sorte que la dissolution d'une molécule de sel dans le liquide était accompagnée d'une absorption de chaleur de 0.95 Cal.

En se basant sur les données de M.M. Berthelot et Thomsen et en déduisant par le calcul la chaleur qui se développe par la réaction

$$C_2H_4O_2 + KC_2H_5O = KC_2H_3O + C_2H_6O$$

dans l'alcool absolu, ils trouvèrent de nouveau une valeur de 7.2 Cal.

A. C. O.

---

1) C. R. 103, 1263.

Digitized by Google

Sur la pression osmotique.

(Controverse entre M.M. LOTHAR MEYER ET J. H. VAN 'T HOFF).

Les idées concernant la pression osmotique, dont nous avons publié un aperçu dans le Tome VIII de ce Recueil [1]) ont donné lieu à une critique de la part de M. L. MEYER [2]).

Ce chimiste admet que la pression osmotique n'est pas la pression exercée par le corps dissous mais celle qui est due au liquide pour lequel la paroi de l'appareil osmotique est perméable.

En cherchant les motifs qui auraient pu porter M. VAN 'T HOFF à énoncer sa théorie, il croit pouvoir accepter comme tels: 1°. La circonstance que l'auteur avait besoin, pour ses calculs, d'une grandeur proportionelle au nombre des molécules contenus dans l'unité de volume. 2°. La circonstance que, en effet, pour quelques-uns des corps étudiés (particulièrement pour les solutions de sucre) la pression osmotique a été trouvée sensiblement égale à la pression d'un gaz, qui contiendrait dans le même volume un nombre de molécules égal à celui des molécules de la substance dissoute.

Quant au premier motif, tout en admettant qu'il soit permis d'introduire la notion de pression dans la considération théorique des mouvements des molécules pour les cas étudiés, M. MEYER est d'avis que cette abstraction n'a rien à voir avec la pression osmotique et que la distinction entre le dissolvant et le corps dissous est totalement arbitraire, puisqu'ils sont tous deux à l'état liquide dans la solution.

Selon lui la différence entre la manière dont se comportent les deux parties constituantes des solutions, dépend entièrement de la nature de la membrane; à l'appui de cette idée il cite la manière toute différente dont se com-

---

1) p. 322 et suiv.

2) Zeitschrift für physikalische Chemie, V, p. 23 et suiv.

Digitized by Google

portent la vessie animale et une lamelle de caoutchouc dans les phénomènes d'osmose de l'alcool vis-à-vis de l'eau. Il rappelle en même temps l'expérience où un vase poreux rempli d'air atmosphérique est transporté dans l'hydrogène et où la pression dans l'intérieur du vase s'accroît considérablement; personne, dit-il, n'attribuera cet accroissement à l'air confiné, mais à l'hydrogène, pour lequel la paroi du vase est beaucoup plus perméable que pour l'air. De même l'augmentation de pression dans la solution de sucre n'est due qu'à l'eau qui pénètre le vase, et non aux molécules de sucre.

Quant au second motif — l'égalité de la pression exercée par le même nombre de molécules de matière fixe, et d'une substance gazeuse qui serait disséminée dans le même volume, constitue sans contredit un fait bien remarquable, mais, même si ce phénomène serait généralement constaté, ce ne serait pas encore une raison pour attribuer cette égalité à une origine commune.

En tout cas M. Meyer est d'avis que le terme de pression osmotique, employé par M. van 't Hoff, par rapport au phénomène signalé, pourrait amener quelque confusion dans les idées sur cette matière et qu'il vaudrait mieux le substituer par un autre terme (p. e. par celui de pression moléculaire, densité moléculaire, nombre de molécules, etc.) d'autant plus qu'il il y a quelque danger qu'avec la dénomination de M. van 't Hoff, l'on ne considère le phénomène mal éclairci de l'osmose comme étant finalement élucidé.

La critique de M. Meyer n'est pas restée sans réponse de la part de M. van 't Hoff [1]).

Tout contrairement à ce qu'avance M. Meyer le chimiste hollandais croit devoir persister à garder le terme de pression osmotique pour indiquer le phénomène observé,

---

1) Physikalische Zeitschrift V, 174 et suiv.

Digitized by Google

même si l'explication qu'il en a donnée, serait fausse. En effet la pression dont il s'agit dans ses considérations est la même que le phénomène, décrit jusqu'ici sous la dénomination de pression osmotique et s'accorde de même avec la définition qu'en donne M. Meyer. Il s'agit dans cette définition d'une grandeur, déterminable par l'expérience et que l'on peut introduire dans les considérations thermodynamiques sans s'occuper de sa nature intrinsèque. C'est ce qu'a fait l'auteur dans ses „Etudes de dynamique chimique, p. 189.

Après la publication de cet ouvrage la question entra dans une nouvelle phase; M. van 't Hoff est d'avis que, s'il a en effet commis quelque erreur, celle-ci s'y est glissée lors de cette période, et non par le choix de la dénomination du phénomène. Il ressort des expériences directes de M. Pfeffer et des travaux de M. Raoult sur le point de congélation et la tension de vapeur des solutions, que la pression osmotique est égale à la pression d'un gaz; ce résultat pouvait se déduire théoriquement de la loi de Henry; enfin des anomalies et des divergences furent levées après la découverte de la dissociation électrolytique par M. Arrhenius. Au point de vue pratique la pression osmotique d'un corps était donc égale à celle qu'il exercerait à l'état gazeux. La pression de l'oxygène gazeux se retrouve donc avec la même grandeur dans la pression osmotique de ce gaz dans sa solution aqueuse. L'hypothèse que ces pressions seraient dues toutes deux aux chocs exercés par les molécules devait donc se présenter tout naturellement à l'esprit, surtout si l'on prend en considération que dans les deux cas la pression a effectivement une origine semblable; en effet elle empêche le corps, à l'état gazeux ou à l'état dissous de se répandre dans l'entourage, dans le premier cas dans l'espace libre, dans le second cas dans le dissolvant environnant. M. van 't Hoff avoue que cette hypothèse n'est pas prouvée mais en même temps il remarque qu'il ne l'a jamais considérée comme telle et qu'il ne

Digitized by Google

l'a employée que comme moyen pour pouvoir s'expliquer l'analogie que nous venons de signaler.

Cependant dans ces derniers temps cette hypothèse (et à ce point l'auteur a une opinion différente de celle de M. MEYER) semble de plus en plus se justifier. L'égalité de la pression osmotique et de la pression à l'état gazeux, qui doit exister, si l'abaissement moléculaire du point de congélation peut être exprimé par $0.02 \frac{T^2}{W}$, a été démontrée pour 17 dissolvants et nombre de substances dissoutes dans ces liquides [1]) et récemment M. VAN DER WAALS [2]) a développé une théorie cinétique pour les mélanges de deux corps, d'où résulte la valabilité générale de la loi de la pression osmotique pour les solutions diluées.

Si, en présence de cet état de choses, l'on compare les gaz avec les solutions, afin de savoir si dans ces dernières la pression osmotique aurait son origine dans les chocs exercés par les molécules du corps dissous (comme le suppose M. VAN 'T HOFF) ou dans le dissolvant (comme le veut M. MEYER), il s'agit de produire avec les substances gazeuses un phénomène comparable à l'apparition de la pression osmotique. L'expérience simple au moyen du vase poreux, citée par M. MEYER, ne suffit pas à cet effet. Il faudrait avoir un vase imperméable à l'air (ou pour simplifier la chose, à l'azote) mais perméable à l'hydrogène. M. VAN 'T HOFF démontre que dans ce cas le surcroît de pression, bien que causé par l'affluence de l'hydrogène, peut cependant à juste titre être attribué à l'azote.

Si maintenant on suppose que la concentration de l'azote reste la même mais que celle de l'hydrogène augmente de plus en plus, il faudra tenir compte du volume moléculaire et de l'attraction; mais selon la théorie de M. VAN DER WAALS

---

1) Voyez Ce Recueil VIII, p. 323—326 et 335—340.

2) Archiv. Neerl. 1590, p. 1; Zeitschrift für physik. Chemie, V, p. 134 et suiv.

Digitized by Google

le surcroît de pression reste encore toujours le même jusqu'à ce que à la fin l'hydrogène ait atteint la densité de l'élément à l'état liquide, que l'on ait une solution d'azote dans l'hydrogène et que le surcroît de pression soit devenu pression osmotique. Dans cet état final ce surcroît sera encore égal à celui qu'on avait observé au début. Bien qu'on n'ait pas prouvé par là que dans ce dernier cas la pression soit encore causée par l'azote dissous, on conviendra qu'il serait irrationnel de l'attribuer dès maintenant à l'hydrogène.

A. C. O.

Sur les relations entre le sulfate thorique anhydre et ses hydrates et sur les phénomènes de retard dans l'hydratation et dans la déshydratation de ce sel.

PAR M. H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM [1]).

Dans le cours de leur important travail sur le poids atomique du thorium [2]), M. M. Nilson et Krüss ont préparé du sulfate thorique pur, en dissolvant le sel anhydre dans l'eau à 0° et en chauffant ensuite la solution à une température de 20°. Il se sépare alors des quantités abondantes d'un hydrate à 9 H_2O.

L'explication de ce fait offre quelque difficulté. Apparemment il faudrait en déduire que le sel anhydre donne à 0° une solution stable, qui atteint à 20° la température de transformation pour l'hydrate à 9 H_2O. Mais cette interprétation serait en contradiction avec la règle, confirmée dans tous les cas consciencieusement examinés, que la transformation par élévation de température produit toujours un

---

1) Journ. f. physik. Chemie V. p. 198—216.

2) Ber. d. deutschen chem. Gesellschaft **15**. p. 2519 (1882) et **20**. p. 1665 (1887).

Digitized by Google

hydrate contenant moins d'eau que celui qui se forme à une température plus basse.

Une autre interprétation, que l'hydrate à $9\,H_2O$ est en équilibre stable à des températures situées entre 0° et 20° et que le sel anhydre au contraire ne serait dans la solution qu'à un état d'équilibre non stable, est en discordance avec le phénomène observé par M. M Nilson et Krüss, que même si la température se maintenait à 0°, il se formait souvent une petite quantité d'hydrate peu soluble et restant par là non dissoute, sans que celle-ci donnât lieu à la séparation de cet hydrate dans la masse totale du liquide, comme on devait s'y attendre par analogie avec d'autres cas analogues bien observés.

M. Roozeboom a pris à tâche d'étudier à fond les phénomènes que nous venons d'indiquer et arrive à la conclusion que les anomalies observées dans les solutions du sulfate thorique s'expliquent par la retardation extraordinaire qui se présente dans l'hydratation et dans la déshydratation du sel en question. Nous tâcherons de donner un aperçu succinct des expériences et des considérations de l'auteur.

1. Relations entre les hydrates à $9\,H_2O$ et à $4\,H_2O$.

M. Nilson, en observant que l'hydrate à $9\,H_2O$ se séparait à 20° d'une solution, préparée à 0° avec le sulfate anhydre, crut devoir admettre que la solubilité de cet hydrate allait en diminuant avec une élévation de la température.

Cependant M. Demarçay [1]) prouva bientôt après, que cette supposition était mal fondée et il insista sur le fait qu'à chaque hydrate correspond une solubilité particulière et que par conséquent on ne saurait tirer aucune conclusion quant à la solubilité de l'hydrate des phénomènes observés dans la dissolution du sel anhydre. Il montra en même temps que la solubilité de l'hydrate à $9\,H_2O$ s'accroît régulière-

1) C. R. 96. p. 1860. (1883).

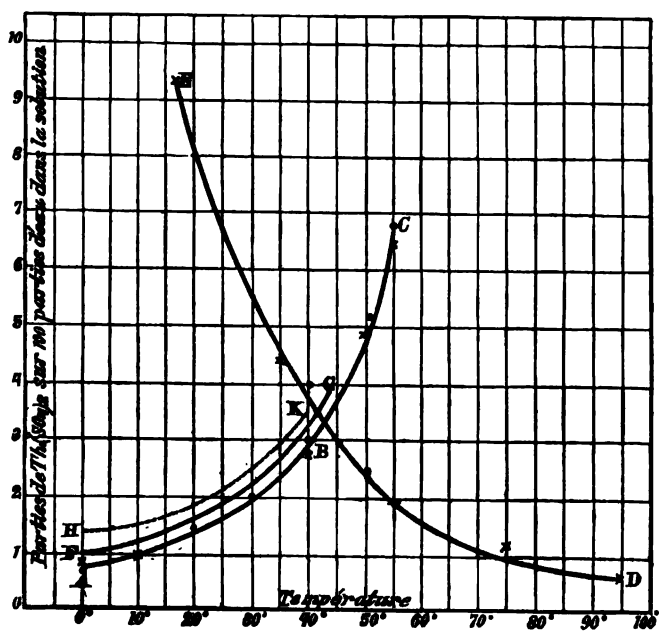
Digitized by Google

ment avec la température jusqu'à environ 55°, mais que au-delà de cette température le composé se transforme en produisant des cristaux floconneux moins solubles. Cette transformation s'accomplit très vite à une température de 60°.

Les expériences, exécutées par M. Roozeboom, confirment en tout point les résultats obtenus par M. Demarçay. Voici les données des deux chimistes relatives à la solubilité de l'hydrate à 9 H_2O, mais exprimées en parties de sulfate anhydre sur 100 parties d'eau.

Solubilité de Th $(SO_4)_2 . 9 H_2O$.

t	S Demarçay.	S Roozeboom.	t	S Demarçay.	S Roozeboom.
0°	0.88	0.74	40°	2.83	2.998
10°	1.02	0.98	50°	4.86	—
20°	1.25	1.38	51°	—	5.22
30°	1.85	1.99	55°	± 6.5	6.76



Ces valeurs sont représentées dans la figure par la courbe ABC.

Digitized by Google

La solubilité se détermine encore avec une précision satisfaisante à 55°. La séparation de cristaux floconneux commence bientôt après qu'on ait atteint une température de 60°; cependant, quand celle-ci s'élève rapidement elle ne se manifeste souvent qu'à 70°. En tout cas, bien que la transformation soit plus rapide à une température relativement élevée, elle n'est entièrement accomplie qu'après quelques heures.

En se basant sur le résultat de l'analyse, M. Roozeboom, d'accord avec M. Demarçay, admet pour les cristaux floconneux la composition $Th(SO_4)_2 . 4 H_2O$.

La solubilité de cet hydrate (indiquée dans la figure par la courbe D B E) est la suivante d'après les données assez concordantes des deux chimistes:

Solubilité de $Th(SO_4)_2 . 4 H_2O$.

t	S Demarçay.	S Roozeboom.	t	S Demarçay.	S Roozeboom.
17°	9.41	—	55°	1.94	—
35°	4.50	—	60°	—	1.634
40°	—	4·04	70°	—	1.09
50°	—	2.54	75°	1.32	—
			95°	0.71	—

L'équilibre est atteint beaucoup plus vite quand la température baisse alors que le sel entre en dissolution, qu'à l'élévation successive de la température.

Les courbes des deux hydrates ont leur point d'intersection à 43° d'où l'on déduit qu'à cette température seulement les deux hydrates peuvent exister à côté de la solution sous leur propre pression de vapeur.

Donc au-dessous de 43° l'hydrate à $4 H_2O$ doit être considéré comme non stable. Cependant la transformation de ce composé dans la solution en hydrate à $9 H_2O$ tarde à se manifester pendant un laps de temps plus ou moins considérable et s'accomplit très lentement. Ce phénomène s'accorde avec le résultat des dosages de la teneur de la

Digitized by Google

solution en sel anhydre, à différentes reprises et à la même température. La transformation du reste est d'autant plus rapide que la température descend au dessous de 43°, c'est donc en effet un hasard, si l'on réussit, comme cela arriva à M. Demarçay, de déterminer à 17° la solubilité de l'hydrate à 4 H_2O, avant que se dépose le composé à 9 H_2O.

La prolongation de la courbe D E au dessous de la température de transformation est un nouvel exemple des phénomènes de sursaturation dans les solutions salines.

Tous ces cas sont comparables au phénomène de la surfusion; il en est de même du sulfate thorique.

Mais ce qui frappe surtout dans la manière dont se comporte ce sel remarquable, c'est la lenteur excessive avec laquelle s'accomplit la transformation de la combinaison non stable, même en présence de particules du composé stable. Dans tous les autres cas, observés jusqu'ici, où la sursaturation a un terme, comme dans le phénomène de la surfusion, la transformation s'accomplit subitement.

La prolongation B C de la courbe A B pour l'hydrate à 9 H_2O au-dessus de 43° a encore une importance beaucoup plus grande. La réalisation de cette partie de la courbe n'est que le résultat du retard de la transformation de l'hydrate à 9 H_2O en celui de 4 H_2O et en solution saline.

Cette transformation est donc une fusion partielle, qui comme toute fusion simple, s'accomplit avec absorption de chaleur.

On ne connaît point de cas où des corps homogènes montrent ce retard de la fusion. Quant au retard correspondant à la transformation d'un hydrate dans un autre moins riche en eau sous formation simultanée de solution saline, l'auteur en a indiqué trois cas dans son étude sur les hydrates du chlorure calcique, mais le phénomène ne s'étendait que sur un intervalle de quelques degrés tandis que cet intervalle est beaucoup plus considérable (de 43°—60°) pour le cas du sulfate thorique.

Digitized by Google

Les limites pour l'existence stable des hydrates à $9 H_2O$ et $4 H_2O$ sont donc après tout les suivantes.

Pour $Th(SO_4)_2 . 9 H_2O$ la limite supérieure est la température de 43° et la limite inférieure le point cryohydratique, différant très peu de zéro à cause de la faible teneur en sel à cette température.

Le composé $Th(SO_4)_2 . 4 H_2O$ a sa limite inférieure à 43°; la limite supérieure est située près de 100°, température où se forme un hydrate à $2 H_2O$ (Demarçay). La détermination exacte de cette limite cependant est impossible à cause de l'action décomposante de l'eau sur le sulfate.

2. Conduite du sulfate thorique anhydre envers l'eau.

Les recherches de l'auteur concernant les hydrates du sulfate thorique à 9 et à 4 mol. d'eau, permettent d'élucider la relation qui existe entre ces deux composés et le sulfate thorique anhydre.

Considérons en premier lieu la manière dont se comporte ce dernier corps envers l'eau.

Quand on introduit le sulfate anhydre par portions dans l'eau à 0° mélangée de glace, de sorte que la température ne s'élève pas notablement et quand on a soin de prendre une masse d'eau dix fois plus grande que celle du sel, on réussit parfois à faire entrer en solution la quantité totale de ce dernier, mais il faut un temps très considérable pour atteindre le but et au début l'on obtient toujours une liqueur trouble.

Quelquefois cependant on n'y réussit pas; le liquide dépose un hydrate et le sel anhydre non dissous se transforme lentement en produisant la même combinaison. Si l'on tâche d'obtenir une solution saturée, le dépôt de sel hydraté et la transformation du sel anhydre commencent presque toujours dans l'espace d'une heure.

Les cristaux qui naissent à 0° sont d'ordinaire composés de l'hydrate à $9 H_2O$ (quelquefois cependant ils ne contien-

Digitized by Google

nent que 8 mol. d'eau). Il n'est donc pas nécessaire pour la formation de cet hydrate que la température soit portée à 20°. A zéro la séparation de l'hydrate ne s'effectue que très lentement.

En déterminant de temps en temps la teneur en sel de la solution, on se convainc que celle-ci va en augmentant tant que le sel anhydre entre en solution, mais qu'elle diminue dès que le liquide dépose des cristaux de sel hydraté. L'auteur a exécuté à ce sujet quelques expériences que nous passons sous silence. Remarquons seulement qu'il est impossible de fixer le moment où l'hydratation commence; d'ordinaire on peut l'attendre après 1—2 heures. A la température de 0° la séparation de sel hydraté dure plusieurs jours. En opérant à une température plus élevée le phénomène se manifeste avec une vitesse croissante; à 30° ou un peu au-delà de cette température il se montre aussitôt après l'introduction du sel anhydre.

De tous ces faits il ressort clairement que le sulfate anhydre est dans la solution à l'état non stable relativement à l'hydrate à $9\,H_2O$ à toutes les températures où ce dernier composé est stable.

Abordons maintenant la question, si le sel anhydre ne pourrait pas être à l'état stable dans la solution à une température quelconque déterminée?

L'examen des courbes de solubilité donne une réponse négative à cette question. Les tableaux communiqués par l'auteur ne nous donnent pas un chiffre déterminé pour la teneur en sel de la solution saturée de sulfate anhydre à des températures différentes. On peut dire seulement, que la valeur trouvée la plus élevée est encore trop petite et qu'on sera très près de la vérité en admettant qu'à zéro le contenu est environ de 25 parties de sel anhydre sur 100 parties d'eau.

Cependant, bien qu'il soit impossible de tracer exactement la courbe pour le sel anhydre, il est bien certain qu'elle ne coupera pas la courbe A B qui se rapporte à l'hydrate à $9\,H_2O$ et qui représente dans son sommet B une teneur

Digitized by Google

en sulfate anhydre de 3.35 parties sur 100 p, d'eau. Il en est de même de la courbe B D appartenant à l'hydrate $Th(SO_4)_2 . 4 H_2O$. Au-dessus de 43° la solution du sel anhydre est sursaturée par rapport à l'hydrate à $4 H_2O$, ce qui implique encore l'impossibilité de déterminer la solubilité du sel anhydre au-dessus de 43°, comme l'auteur pouvait s'en assurer. L'hydrate à $4 H_2O$ se sépare bientôt et la teneur de la solution baisse lentement.

Remarquons encore que, si le sel à $2 H_2O$ pouvait exister sans être décomposé à côté de la solution aqueuse, on devrait trouver au-dessus de 100° une température où cet hydrate se décompose en sel anhydre et en solution aqueuse. Ce serait la température où le sel anhydre commencerait à se trouver à l'état stable en contact avec la solution et il est clair que la partie de la courbe de solubilité pour l'état non stable devrait s'y joindre à la partie de la courbe, représentant l'état stable.

En somme on arrive donc à la conclusion suivante.

Les systèmes, consistant de sulfate thorique anhydre et de la solution aqueuse ne sont possible qu'à l'état d'équilibre non stable. A 0° l'hydratation est retardée de 100° pour le moins. On n'a pas jusqu'ici observé un second cas d'un retard si considérable.

Il y a, dans l'histoire du sulfate thorique anhydre, un autre point, qui mérite une attention particulière, c'est l'influence de la température tant sur le retard de l'hydratation que sur la vitesse de la formatien de l'hydrate. Cette influence se manifeste d'une toute autre manière que dans les cas connus, où on a affaire à des transformations pareilles.

3. Les différents hydrates du sulfate thorique.

En dehors des hydrates déjà nommés, il en existe encore d'autres et notamment les suivants:

Digitized by Google

a. $Th(SO_4)_2 . 2 H_2O$. Cet hydrate se forme dans la solution à 100° en subissant en même temps une légère décomposition. M. Roozeboom l'obtint pur en séchant à 110° les hydrates à 9 et à $4 H_2O$. Le sel se comporte avec l'eau froide à peu près comme le sel anhydre.

b. $Th(SO_4)_2 . 8 H_2O$. Cet hydrate obtenu par M. Cleve, et par M.M. Nilson et Krüss a de même été préparé par M. Roozeboom. M. Cleve l'obtint d'une solution neutre à 20°—25°. M. Nilson l'obtint quelquefois en employant la thorite d'Arendal, tandis que M.M. Nilson et Krüss, en partant de la thorite de Brevig, ne virent jamais paraître sous des conditions favorables l'hydrate à $9 H_2O$ mais toujours celui qui contient $8 H_2O$. C'est ce qui les porta à admettre que le lieu de provenance est pour quelque chose dans ce phénomène. M. Roozeboom démontra cependant que cette supposition n'est pas tenable; en effet il réussit par hasard à préparer le sel à $9 H_2O$ avec la thorite de Brevig. Des influences particulières et inconnues semblent être en jeu dans la formation de ces deux hydrates.

Le sel à $8 H_2O$ constitue des agrégats cristallins mamelonnés mal définis. (Eau de cristallisation calculée 25.35 p. c. Trouvée par M. Roozeboom 25.50 et 25.81 p.ct.)

La solubilité, comme l'a trouvée l'auteur, est la suivante (s. parties de sel anhydre sur 100 p. d'eau).

Solubilité de $Th(SO_4)_2 . 8 H_2O$.

t	s
0°	1.00
15°	1.38
25°	1.85
44°	3.71

Ces valeurs sont exprimées dans la figure par la courbe F G. Au-dessus de 42° cet hydrate se transforme en $Th(SO_4)_2 . 4 H_2O$.

Digitized by Google

c. $Th(SO_4)_2 . 6 H_2O$. Cet hydrate, qu'on ne trouve pas mentionné jusqu'ici, fût obtenu par M. Nilson d'une solution, où s'était déposé le sel à $8 H_2O$. L'eau mère additionnée d'un peu d'acide sulfurique, déposa après l'évaporation lente dans un gobelet couvert de papier à filtrer, un sel, qui d'après l'analyse de M. Roozeboom contenait 20.43 p.ct ou 6 molécules d'eau. Sous le microscope ce composé se présenta sous la forme d'aiguilles très fines. Probablement le sel s'était formé sous l'influence de l'acide sulfurique pendant la concentration. Le sel en se dissolvant dans l'eau, produit lentement un hydrate supérieur.

M. Roozeboom en a déterminé approximativement la solubilité, qui dans la figure est représentée par la courbe ponctuée H K.

A. C. O.

Digitized by Google

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Contribution à la connaissance de la cupréine.

PAR M. A. C. OUDEMANS JR.

II.

SUR LES DÉRIVÉS MÉTALLIQUES DE LA CUPRÉINE.

Les recherches de M.M. PAUL et COWNLEY [1]) et de M. HESSE [2]) ont prouvé que la cupréine entre en combinaison avec les bases. Cependant M. HESSE, en désaccord avec les chimistes anglais nommés, prétend que l'alcaloïde ne forme pas de dérivé ammonique. M. HESSE constate encore qu'il faut une molécule de potasse ou de soude caustique pour dissoudre une molécule de cupréine. Il n'obtint à l'état cristallisé que le composé sodique en ajoutant un excès de l'alcali à une solution de cupréine dans la lessive de soude; la gelée qui se forme au début, se dissout par le chauffage et après le refroidissement il se sépare un

1) Pharmaceutical Journal 22 Nov. 1884, p. 401.
2) LIEBIG'S Ann. 230. p. 62 et suiv.

Digitized by Google

composé défini sous la forme d'aiguilles incolores satinées. Les composés calcique, plombique et argentique avaient été préparés sous forme de précipités amorphes par double décomposition des dérivés alcalins avec la dissolution d'un sel neutre calcique, plombique et argentique. Ces composés amorphes sont solubles dans l'eau jusqu'à un certain degré.

En général les résultats que j'ai obtenus dans mes propres recherches s'accordent très bien avec ceux de M. Hesse; mais j'ai réussi à préparer à l'état cristallisé les composés potassique et sodique et je crois devoir admettre, en désaccord avec le chimiste allemand, que la cupréine forme bien dûment une combinaison définie avec l'ammoniaque.

Voici la manière dont je me suis procuré les dérivés potassique et sodique de la cupréine. On dissout quelques grammes de l'alcaloïde dans un faible excès de lessive alcaline, en chauffant la liqueur en cas de besoin; on ajoute un volume égal d'alcool fort et puis une quantité de solution concentrée de potasse ou de soude suffisant à la formation d'un dépôt cristallisé. On chauffe doucement jusqu'à ce que le précipité se soit dissous et on refroidit lentement la liqueur. Il est préférable d'abandonner celle-ci pendant l'hiver dans un endroit froid. Il se sépare peu à peu des lamelles cristallisées assez considérables, qu'on isole au moyen de la trompe; on les lave rapidement à l'alcool fort, on les exprime fortement entre du papier à filtrer et on les sèche dans un exsiccateur sur de la potasse caustique solide. On obtient de la sorte des écailles cohérentes, grasses au toucher et ayant quelque ressemblance avec la cholestérine. La solution de cette matière dans une quantité restreinte d'eau chaude est glaireuse et a beaucoup de ressemblance avec une solution de savon; par le refroidissement elle se prend en masse gélatineuse et elle est précipitée par un courant d'acide carbonique avec séparation de cupréine. Plusieurs sels métalliques produisent un précipité floconneux ou gélatineux dans la solution quand elle n'est pas trop diluée.

Digitized by Google

Les dérivés alcalins secs de la cupréine montrent la tendance de se colorer en jaune orangé et même en rouge-brique par une dessiccation prolongée soit dans l'exsiccateur, soit et à plus haut degré par le chauffage au-dessus de 120°. Peut-être cette coloration va de paire avec une transformation chimique: celle-ci cependant n'est pas très prononcée, surtout si la combinaison a séjourné dans l'exsiccateur; en effet, en dissolvant la masse colorée dans l'eau chaude, on obtient un liquide homogène peu coloré, d'où l'on peut séparer presque entièrement la cupréine pas trop altérée.

Il est encore à remarquer, que quand la cupréine est dissoute dans un faible excès de lessive alcaline, la liqueur demeure à l'ordinaire limpide; si l'on y ajoute une petite quantité d'alcaloïde solide, celui-ci devient peu à peu gélatineux et la plus grande partie du liquide se prend bientôt en masse, où surnage une solution limpide. Il semble ressortir de ce phénomène que la combinaison neutre n'est pas aussi soluble dans l'eau pure que dans une faible lessive alcaline.

Après ces remarques préliminaires je passe à la description des propriétés et de la composition des combinaisons examinées.

Cupréine potassique. $C_{19}H_{21}KAz_2O_2 + 8\,H_2O$. J'obtins ce composé tantôt sous forme de lamelles apparemment hexagonales, tantôt sous celle de cristaux aciculaires. Il semble plus soluble que la combinaison sodique dans des mélanges définis de lessive alcaline et d'alcool.

Voici les résultats de l'analyse:

1°. 0.9600 gr. de cupréine potassique perdirent 0.2500 gr. = 26.0 pct. d'eau à 115°. La formule $C_{19}H_{21}KAz_2O_2 + 8\,H_2O$, exige 29.3 p. c. d'eau. Il semble donc que la combinaison contient encore 1 mol. d'eau à 115°; il me sembla précaire de fixer la composition du résidu, parce qu'il est altéré par le chauffage à une température plus élevée. La même remarque se rapporte au dérivé sodique.

Digitized by Google

2°. 0.5100 gr. de la même substance, traités par l'acide sulfurique, donnèrent après le chauffage et la calcination. 0.0940 gr. de K_2SO_4 = 0.0606 gr. ou 8.2 p. c. de K. La formule donnée exige 8.0 p. c. de K.

$C_{19}H_{21}KAz_2O_2 + 8\,H_2O$	Trouvé.	Calculé.
$7\,H_2O$	26.0	25.7
K	8.2	11.5

Il me semble probable, que la combinaison potassique comme le composé sodique forme encore d'autres hydrates. En effet des dérivés de diverses préparations contenaient souvent beaucoup moins d'eau que 29 pct., sans qu'il me fût possible d'exprimer la composition par une formule bien définie. Je ne crus pas assez important de prolonger mes recherches dans cette direction.

Cupréine sodique. $C_{19}H_{21}KAz_2O_2 + 5H_2O$ et $+ 8\,H_2O$. Ce composé forme des écailles grasses au toucher, quelquefois assez considérables mais sans forme cristalline reconnaissable.

Les analyses de deux préparations diverses donnèrent les résultats suivants:

A. 1°. 0.7013 gr. de matière, sechés à 120° perdirent 0.1177 gr. ou 16.77 pct. d'eau. Une perte de $4\,H_2O$ correspond à un contenu de 17 pct.

2°. 0.6033 gr. de la même substance donnèrent 0.1038 gr. de sulfate sodique calciné correspondant à 5.6 pct. de Na. La formule exige un contenu de 5.4 pct.

B. 1°. 0.7472 gr. de la substance, séchés à 120° perdirent 0.1936 gr. ou 26 pct. d'eau. Une perte de $7\,H_2O$ correspond à un contenu de 26,4 pct.

2°. 0.5200 gr. de la même substance donnèrent 0.0822 gr. de Na_2SO_4, correspondant à 5.2 pct. de Na. La formule à $8\,H_2O$ exige 5.0 pct. de Na.

$C_{19}H_{21}NaAz_2O_2 + 5\,H_2O$	Trouvé.	Calculé.
$4\,H_2O$	16.8	17.0
Na	5.6	5.4

Digitized by Google

$C_{19}H_{21}NaAz_2O_2 + 8\,H_2O$	Trouvé.	Calculé.
$7\,H_2O$	26.4	26.0
Na	5.2	5.0

Cupréine ammonique. Comme je l'ai déjà rappelé, M. Hesse nie — à tort d'après mon opinion — l'existence d'une combinaison définie de la cupréine avec l'ammoniaque. En effet l'alcaloïde se dissout facilement dans la liqueur d'ammoniaque concentrée et même à forte proportion mais plus lentement dans une solution ammoniacale plus diluée. Il est possible, comme nous le verrons dans la suite, de déterminer le p. r. s. de la cupréine dans les solutions ammoniacales et l'on trouve que celui-ci ne diffère pas considérablement de celui qu'on observe dans les solutions potassique et sodique. En outre l'alcaloïde produit avec l'ammoniaque dans certaines circonstances des matières gélatineuses tout à fait analogues à celles qu'on obtient avec la potasse et la soude. Il semble ressortir de là qu'il existe en effet un dérivé ammoniaque de la cupréine mais que celui-ci est tellement inconstant, qu'on aura de la peine à l'isoler à l'état pur.

Dérivés de la cupréine contenant d'autres métaux. Bien que je ne me suis pas occupé d'une recherche approfondie sur d'autres dérivés métalliques de la cupréine, je me crois en droit d'admettre que cet alcaloïde forme avec la lithine et la baryte des composés cristallisables analogues à ceux que je viens de décrire. La cupréine se dissout très bien dans la lessive de lithine et dans l'eau de baryte et permet de déterminer son p. r. s. dans les solutions de ces bases.

Digitized by Google

SUR LE POIDS ROTATOIRE SPÉCIFIQUE DE LA CUPRÉINE DANS LES SOLUTIONS ALCALINES.

Il ressort des expériences de M. Hesse que la cupréine se comporte comme un phénol, dont l'hydrogène peut être substitué par les metaux. Il me semblait important de rechercher, comment le poids rotatoire spécifique de l'alcaloïde se modifie sous l'influence de différentes quantités d'un corps basique. D'après l'expérience que j'avais acquise dans mes recherches autérieures concernant la manière dont se modifie le p. r. s. d'alcaloïdes monoacides et diacides sous l'influence des acides, je m'attendais à constater, que si une molécule de cupréine était combinée à une molécule d'alcali ou à une quantité équivalente d'une autre base, l'addition d'une nouvelle quantité de la base n'exercerait pas d'influence notable sur le p. r. s. de l'alcaloïde. Comme l'on verra, il ressortit en effet de mes expériences que mes prévisions étaient fondées.

La manière d'opérer était la même que celle que j'avais suivie dans mes recherches antérieures. Je dissolvais dans un petit matras d'environ 20 c. c. une molécule, exprimée en milligrammes, de cupréine (ou un multiple de cette quantité) dans une quantité mesurée d'alcali titré; puis j'ajoutais de l'eau ou de l'alcool jusqu'au point de repère, en ayant soin que la température fût à la fin toujours la même dans toutes les expériences d'une même série.

Pour pouvoir juger de l'influence de la concentration je dissolvais dans le même volume des quantités croissantes d'alcaloïde dans la quantité requise d'alcali.

Voici maintenant les résultats de ces expériences.

Digitized by Google

Cupréine dissoute dans la potasse.
(Solution aqueuse.)

Influence de diverses quantités d'alcali.

N°.	Quantité de cupréine [1].	Volume de potasse normale.	Volume total.	l.	t.	α_D		$(\alpha)_D$	$(\alpha)_D$ de l'alcaloïde anhydre.
1	0.3102 gr.	1 c.c.	23 c.c.	302.8 m.m.	17° C.	8°20′	8°21′	—204°.5	—207°.3
"	" "	" "	" "	" "	" "	8°22′			
2	0.3023 "	2 "	23 "	" "	" "	8°6′	8°5′	—203°.0	—205°.9
"	" "	" "	" "	" "	" "	8°4′			
"	" "	" "	" "	" "	" "	8°4′5			
3	0.3508 "	2 "	23 "	" "	" "	9°15′	9°14′	—200°.0	—202°.8
"	" "	" "	" "	" "	" "	9°11′			
"	" "	" "	" "	" "	" "	9°14′			
"	" "	" "	" "	" "	" "	9°16′5			
4	0.3120 "	6 "	23 "	" "	" "	8°4′5	8°3′	—196°.0	198°.8
"	" "	" "	" "	" "	" "	8°1′5			
"	" "	" "	" "	" "	" "	8°2′5			
5	0.3113 "	12 "	23 "	" "	" "	7°48′	7°47′	—191°.2	—194°.0
"	" "	" "	" "	" "	" "	7°45′			
"	" "	" "	" "	" "	" "	7°47′5			

Cupréine dissoute dans la potasse.
(Solution aqueuse.)

Influence de la concentration.

N°.	Quantité de cupréine.	Volume de potasse normale.	Volume total.	l.	t.	α_D		$(\alpha)_D$	$(\alpha)_D$ de l'alcaloïde anhydre.
6	0.5032 gr.	$3^2/_3$ c.c.	19 c.c.	302.8 m.m.	17° C.	15°55′	15°56′	—198°.6	—201°.4
"	" "	" "	" "	" "	" "	15°56′5			
7	0.5988 "	4 "	19 "	" "	" "	18°46′5	18°47′5	—197°.2	—200°.0
"	" "	" "	" "	" "	" "	18°47′			
"	" "	" "	" "	" "	" "	18°49′			
8	0.6978 "	$4^2/_3$ "	19 "	" "	" "	21°56′	21°58′	—197°.6	—200°.4
"	" "	" "	" "	" "	" "	22°0′			
"	" "	" "	" "	" "	" "	21°59′			
"	" "	" "	" "	" "	" "	22°0′			

1) La cupréine employée dans ces expériences et dans les suivantes contenait 1.4 pct. d'eau.

Digitized by Google

Cupréine dissoute dans la potasse.
(Addition d'alcool absolu.)

N°.	Quantité de cupréine.	Volume de potasse normale.	Volume total.	l.	t.	α_D		$(\alpha)_D$	$(\alpha)_D$ de l'alcaloïde anhydre.
9	0.3075 gr.	1 c.c.	20 c.c.	302.8 m.m.	17° C.	14°13′ 14°15′	14°14′	—305°.8	—310°.2
10	0.3062 "	2 "	20 "	" "	" "	15°45′ 15°44′	15°44′.5	—339°.6	—344°.4

Cupréine dissoute dans la soude.
(Solution aqueuse.)

Influence de diverses quantités d'alcali.

N°.	Quantité de cupréine.	Volume de soude normale.	Volume total.	l.	t.	α_D		$(\alpha)_D$	$(\alpha)_D$ de l'alcaloïde anhydre.
1	0.3082 gr.	1 c.c.	19 c.c.	302.8 m.m.	17° C.	9°52′.5 9°51′	9°52′	—200°.6	—203°.0
2	0.3090 "	2 "	19 "	" "	" "	9°52′ 9°49′ 9°50′	9°50′	—199°.7	—202°.1
3	0.3104 "	6 "	19 "	" "	" "	9°42′ 9°44′	9°43′	—195°.5	—197°.9
4	0.3107 "	12 "	19 "	" "	" "	9°18′ 9°20′	9°19′	—187°.6	—190°.0

Cupréine dissoute dans la soude.
(Solution aqueuse.)

Influence de la concentration.

N°.	Quantité de cupréine.	Volume de soude normale.	Volume total.	l.	t.	α_D		$(\alpha)_D$	$(\alpha)_D$ de l'alcaloïde ahhydre.
5	0.6243 gr.	4 c.c.	20 c.c.	302.8 m.m.	17° C.	18°45′ 18°45′	18°45′	—198°.4	—200°.8
6	0.7058 "	3 2/3 "	20 "	" "	" "	21°12′ 21°12′	21°12′	—198°.2	—200°.4
7	0.9361 "	6 "	20 "	" "	" "	27°54′ 27°54′	27°54′	—196°.9	—199°.3

Digitized by Google

Cupréine dissoute dans la soude.

(Addition d'alcool absolu.)

N°.	Quantité de cupréine.	Volume de soude normale.	Volume total.	l.	t.	α_D		$(\alpha)_D$	$(\alpha)_D$ de l'alcaloïde anhydre.
8	0.3067 gr.	1 c.c.	20 c.c.	302.8 m.m.	17° C.	14°16′ 14°15′	14°15′	—306°.9	—310°.5
9	0.3067 "	2 "	20 "	" "	" "	14°45′ 14°43′5	14°44′	—341°.4	—345°.6

Cupréine dissoute dans la lithine.

(Solution aqueuse.)

N°.	Quantité de cupréine.	Volume de lithine normale.	Volume total.	l.	t.	α_D		$(\alpha)_D$	$(\alpha)_D$ de l'alcaloïde anhydre.
1	0.3032 gr.	1 c.c.	20 c.c.	302.8 m.m.	17° C.	9°20′ 9°21′	9°20′5	—203°.3	—205°.7
2	0.3064 "	2 "	20 "	" "	" "	9°23′ 9°24′	9°23′5	—202°.6	—205°.0

Cupréine dissoute dans la baryte.

(Solution aqueuse.)

N°.	Quantité de cupréine.	Volume de baryte ⅓ × normale.	Volume total.	l.	t.	α_D		$(\alpha)_D$	$(\alpha)_D$ de l'alcaloïde anhydre.
1	0.3110 gr.	4 c.c.	20 c.c.	302.8 m.m.	17° C.	9°24′ 9°20′5 9°20′5	9°22′	—198°.9	—201°.3
2	0.3066 "	18 "	20 "	" "	" "	9 4′ 9°3′ 9°3′	9°3′	—194°.9	—197°.3

Digitized by Google

Cupréine dissoute dans l'ammoniaque [1]).
(Solution aqueuse.)

N°.	Quantité de cupréine.	Volume d'ammoniaque 12 × normale.	Volume total.	l.	t.	α_D		$(\alpha)_D$	$(\alpha)_D$ de l'alcaloïde anhydre.
1	0.3092 gr.	8 c.c.	20 c.c.	302.8 m.m.	17 °C.	10°4'5	10°4'	—215°.1	—217°.6
"	" "	" "	" "	" "	" "	10°3'			
"	" "	" "	" "	" "	" "	10°3'5			
2	0.3103 "	11 "	20 "	" "	" "	10°14'5	10°15'	—218°.6	—221°.1
"	" "	" "	" "	" "	" "	13°15'5			
3	0.3139 "	15 "	20 "	" "	" "	10°39'5	10°39'	—224°.6	—227°.3
"	" "	" "	" "	" "	" "	10°38'			

En passant en revue les résultats obtenus, on arrive aux conclusions suivantes:

1°. Que l'on obt[illegible] à peu près les mêmes valeurs pour le pouvoir rotatoire spécifique si l'on combine la cupréine à la potasse, la soude, la lithine et la baryte, pourvu que la concentration soit la même et que les quantités de la base soient équivalentes. L'ammoniaque fait exception; en effet les valeurs du p. r. s. de l'alcaloïde dans des circonstances analogues, diffèrent de celles qu'on obtient avec les autres bases; elles augmentent à mesure que la solution contient plus d'ammoniaque. Il me semble que cette divergence pourrait être expliquée si l'on admet que le p. r. s. de l'alcaloïde dans l'ammoniaque anhydre et liquide diffère de celui qu'il montre dans un autre dissolvant et il en sera de même du dérivé ammonique de la cupréine. Dans les expériences avec la potasse et la soude on

1) Dans cette série d'expériences je pouvais me convaincre que la cupréine ne se dissout que très lentement dans l'ammoniaque jusqu'au point de saturation. Il ne me fut pas possible d'obtenir une solution limpide d'une molécule de cupréine (exprimée en milligrammes) dans quelques c. c. d'ammoniaque normale. Pour cela il était nécessaire d'ajouter un excès assez considérable d'ammoniaque liquide.

Digitized by Google

a une quantité prépondérante d'eau, tandis que dans celles où l'alcaloïde est combiné à l'ammoniaque il y a une quantité relativement considérable d'alcali (dans quelques expériences ± 18 pct. de NH_3) jouant le rôle de dissolvant. En tenant compte de ces circonstances et de l'augmentation du p. r. s. avec la quantité d'ammoniaque, la supposition ne me semble pas trop hasardée que, si l'on pouvait réaliser une solution d'une molécule de cupréine (exprimée en milligrammes) dans quelques c. c. d'ammoniaque normale, on n'observerait pas de différence notable entre le p. r. s. de l'alcaloïde dans cette solution et dans les solutions équivalentes des autres alcalis.

2°. Qu'en combinant la cupréine aux alcalis fixes, le p. r. s. de l'alcaloïde, dans des circonstances égales, diminue à mesure que le liquide contient une plus grande quantité de la base;

3°. Que le p. r. s. de la cupréine diminue à mesure que la solution est plus riche en alcaloïde;

4°. Qu'on atteint en effet à peu près le maximum de p. r. s. de la cupréine, quand on a combiné une molécule de cet alcaloïde à une molécule de potasse, de soude et de lithine ou à une quantité équivalente de baryte. Une augmentation de la quantité d'alcali n'a pas d'effet notable dans les solutions aqueuses. La cupréine se comporte donc envers les bases alcalines comme la quinamine et la conquinamine se comportent envers les acides.

On serait peut-être disposé à objecter que les phénomènes observés dans mes expériences avec l'alcali normal et l'alcool sont en contradiction avec ce dernier énoncé. En effet l'on voit que la cupréine, dissoute dans 2 c. c. de potasse ou de soude normale et 18 c. c. d'alcool absolu, a un p. r. s. de beaucoup supérieur à celui qu'il montre dans un liquide, consistant en un c. c. d'alcali normal et en 19 c. c. d'alcool absolu et l'on pourrait supposer que dans ces expériences l'augmentation de la quantité d'alcali fait accroître le p. r. s. par suite de la formation d'une seconde combinaison de

Digitized by Google

cupréine avec la potasse ou la soude de la même manière que le p. r. s. des alcaloïdes diacides du quinquina augmente considérablement quand, au lieu d'une molécule d'acide chlorhydrique sur une molécule d'alcaloïde on en emploie deux.

Cependant je crois que cette supposition serait mal fondée et que l'augmentation du p. r. s. de la cupréine dans le cas que je viens de traiter, est causée par l'augmentation de l'eau vis-à-vis de l'alcool.

Nous avons ici, selon moi, un cas analogue à celui que j'ai examiné auparavant concernant l'augmentation du p. r. s. de la cinchonine dans une solution chloroformique par l'addition successive d'alcool absolu.

En outre on ne saurait trouver aucune raison, pourquoi dans le cas présent l'action saturante des alcalis sur la cupréine, dans une solution aqueuse serait différente de celle qu'ils exerceraient dans une solution alcoolique.

Des expériences avec des solutions de potasse et de soude dans l'alcool absolu pourront probablement jeter quelque jour sur cette question.

En tout cas il est bien remarquable que l'addition d'une même quantité d'alcool produit à peu près le même accroissement du p. r. s. dans les solutions des deux alcalis nommés.

Les résultats obtenus concernant l'influence de diverses quantités d'alcali sur le p. r. s. de la cupréine me semblent surtout remarquables, puisqu'ils présentent un cas, qui permet de contrôler, par l'étude d'une seule substance, et par deux manières diverses la loi concernant la connexion entre le caractère chimique et le pouvoir rotatoire spécifique, trouvée par moi il y a quelques années.

La cupréine se comporte envers les acides comme une

Digitized by Google

base diacide, mais envers les bases en vertu de son caractère phénolique comme un acide monobasique. Sans aucun doute il y a un rapport intime entre cette propriété et le fait remarquable que le p. r. s. de l'alcaloïde sous l'influence des acides diffère considérablement dans les deux états de saturation, tandis que, au contraire, lors de la formation d'un dérivé metallique qui ne s'accomplit que dans une seule proportion [1]), ce pouvoir reste à peu près invariable, en présence d'un excès croissant d'alcali.

Dans les sels basiques, que j'ai examinés, le p. r. s. était situé entre — 182° et — 191°, dans les sels neutres il variait de 283° à 289° et ainsi qu'il ressort de mes expériences récentes, les solutions à concentration à peu près égale, préparées par la combinaison d'une molécule d'alcaloïde avec une ou deux molécules d'un alcali monoacide, (1 molécule de cupréine en milligrammes sur ± 20 c. c. de solution aqueuse) contiennent la cupréine avec un p. r. s. d'environ — 205°.

Il y aurait un grand intérêt à ce qu'on étendit les recherches que je viens de faire, sur d'autres alcaloïdes analogues.

---

1) La formule $C_{19}H_{20}Az_2 \left\{ \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \right.$ donnée par M. Hesse dans les Annales de Liebig T. 230 qui représente un phénol à deux groupes d'hydroxyle, me semble, pour cette raison, inacceptable.

Delft, Novembre 1890.

Digitized by Google

Contributions à la connaissance des corps aromatiques nitrés.

I. Sur le trinitrobenzène dissymétrique (1. 2. 4.).

PAR M. C. A. LOBRY DE BRUYN.

Ayant à ma disposition une assez grande quantité de paradinitrobenzène [1]) j'ai répété les expériences de M. PAUL HEPP [2]) faites dans le but de préparer le trinitrobenzène 1. 2. 4. Ce chimiste a tâché de faire entrer de la façon ordinaire un troisième groupe nitro dans le noyau benzénique du paradinitrobenzène, en chauffant jusqu'à ébullition pendant 24 heures 1 partie de ce dernier corps avec un mélange de 3 parties d'acide nitrique fumant et 7.5 parties d'acide sulfurique fumant cristallisé.

En versant le liquide dans de l'eau il s'était formé un précipité blanc consistant presque exclusivement en paradinitrobenzène non attaqué. Le liquide acide filtré abandonnait cependant à de l'éther une huile jaune qui, dégagée de quelques impuretés acides au moyen d'une solution de carbonate de soude, constituait un mélange de paradinitrobenzène et de trinitrobenzène nouveau. Cependant M. HEPP n'a pas reussi, en faisant emploi de plusieurs

---

1) J'ai employé le nom „benzène" d'après les résolutions, votées par le congrès international de chimie, tenu à Paris, l'année dernière.

2) Ann. d. Chem **215**. 361.

Digitized by Google

dissolvants, à séparer le nouveau corps à l'état de pureté malgré le peu de solubilité du paradinitrobenzène et la grande solubilité qu'on était en droit de supposer pour le corps trinitré. Quelques réactions néanmoins ont mis hors de doute que le mélange huileux contenait ce dernier corps; par exemple la formation, au moyen d'ammoniaque alcoolique, de l'*α*-dinitroaniline ($AzH_2 . (AzO_2)^2$ 1. 2. 4) et celle de la dinitrodiphénylamine [$(AzO_2)^2 C_6H_3AzH . C_6H_5$ 2. 4. 1] avec une solution alcoolique d'aniline. Cette substitution directe d'un des groupes nitro (savoir de celui qui occupe la place 1) s'effectue facilement, propriété qui se fit présumer à priori. De plus M. Hepp a démontré encore que par échauffement avec une lessive de soude un phénol nitré, se fondant à 112°, prend naissance.

Donc quoique la présence du trinitrobenzène dissymétrique (le seul des trois isomères possibles que le paradinitrobenzène puisse engendrer) dans le produit huileux de la réaction ait été posée en fait, cependant la préparation de ce corps à l'état isolé restait à désirer. Or en faisant emploi de la propriété générale que la volatilité va en diminuant avec l'augmentation du nombre des mêmes groupes substitués dans le noyau benzénique, j'ai réussi à séparer le trinitrobenzène pur. De la façon suivante j'ai obtenu environ 20 gr. de trinitrobenzène presque pur en partant de 80 gr. de paradinitrobenzène. Deux portions de 40 gr. de ce dernier corps, mis dans deux matras de Wurtz à long col avec 0.5 K. du mélange des acides nitrique (1,52) et sulfurique (cristallisé), furent chauffés dans un bain d'huile pendant six jours consécutifs (50 à 60 heures), savoir le premier jour de 80 à 90°, puis chaque jour à une température plus élevée de 10 à 15°, enfin le dernier jour à environ 155°. La marche de la réaction a été controlée chaque jour en prenant quelques gouttes du contenu du matras et en déterminant le point de fusion de la masse précipitée par de l'eau. Ce point allait en baissant sans être précis. Dès le commencement la réaction était accompagnée d'une oxy-

Digitized by Google

dation lente; en même temps aux températures plus élevées des aiguilles se sublimaient dans le col des matras, qui, d'après leur point de fusion, étaient formées de paradinitrobenzène. Au bont des six jours le contenu des matras fut versé dans de l'eau froide; le précipité, d'abord partiellement cristallisé partiellement huileux se solidifiait peu à peu totalement. Le mélange acide, dilué avec de l'eau, filtré, puis épuisé 4 à 5 fois par du chloroforme, y abandonnait une huile jaune qui se solidifiait aussi tout à fait. Ces deux parties réunies, traitées par une faible solution de carbonate de soude furent séchées; la masse cristalline fut mise ensuite dans une cornue et celle-ci placée dans un bain d'huile chauffé à environ 150° C. En dirigeant alors pendant deux jours un courant d'acide carbonique sec dans la cornue le paradinitrobenzène, très volatil à haute température, se déposait dans le col froid de la cornue en forme de feuilles dures.

De cette façon on réussit à le séparer en majeure partie du trinitrobenzène resté dans le ventre de la cornue. Comme ce dernier corps était coloré un peu en brun on le purifiait en le faisant bouillir quelque temps avec une petite quantité d'acide nitrique d'un poids spécifique de 1. 4. A chaud il est très soluble; en se refroidissant la solution dépose des cristaux purs. Après avoir été lavé et séché on peut le faire recristalliser encore dans l'éther ou dans les alcools méthylique ou éthylique additionnés d'une goutte d'acide chlorhydrique. C'est surtout des deux premiers dissolvants qu'on peut obtenir le trinitrobenzène nouveau en forme de beaux cristaux bien formés [1]),

---

1) M. le Dr. MOLENGRAAFF, professeur de cours à l'Université d'Amsterdam, va s'occuper de l'étude cristallographique de ce corps. La connaissance des éléments cristallographiques présente quelque intérêt par rapport à ceux des trois dinitrobenzènes et du trinitrobenzène symétrique. Voir: A. FOCK. Einleiting in die chemische Krystallographie. p. 114 e. s. et FRIEDLAENDER. Zeitsch. f. Kryst. III, 168.

Digitized by Google

Le trinitrobenzène dissymétrique (1. 2. 4.), le second des trois isomères possibles [1]) est un corps cristallisé jaune clair avec un point de fusion de 57°.5. Son poids spécifique à 15°.5 est de 1.725 à 1.73, je l'ai déterminé d'après la méthode du liquide équidense ou méthode à suspension. Une solution aqueuse de perchlorure d'étain m'a servi de milieu équidense [2]). L'analyse élémentaire a donné les résultats suivants:

0.1793 gr. de matière ont donné 0.2244 gr. de CO_2 et 0.0264 gr. de H_2O.

0.2275 „ „ „ „ „ 39.5 c.c. m. d'Az. à 16° (Barom. 756 m.m. à 16°).

	Trouvé.	Calculé pour $C_6H_3(AzO_2)^3$.
C	34.1	33.8
H	1.6	1.4
Az	19.8	19.7

---

1) Le trinitrobenzène 1. 2. 3. n'est pas encore connu.

2) L'on sait que cette méthode, qui dans la minéralogie et dans la chimie technique est déjà souvent appliquée, a pris place parmi les méthodes de recherche de la chimie pure depuis les études intéressantes de M. Retgers (Zeitschrift für physik. Chemie, III, 289, 497 etc.). Comme la plupart des corps organiques cristallisables peuvent être obtenus, au moyen d'un dissolvant quelconque, en forme de cristaux transparents, bien formés, cette méthode peut être fort recommandée.

La solution aqueuse concentrée de perchlorure d'étain est un peu visqueuse de sorte qu'on ne peut atteindre le même degré d'exactitude qu'avec des liquides moins épais. (Les cristaux du trinitrobenzène 1. 2. 4. sont restés en suspension dans la solution équidense pendant plusieurs heures.) Une solution d'iodure de potassium, dont j'ai fait emploi dans quelques autres cas, est plus fluide et par là préférable. Pour le trinitrobenzène on n'en peut faire usage parce qu'une solution d'iodure de potassium, saturée à la température ordinaire, n'atteint pas son poids spécifique. Le liquide de Thoulet (solution de $HgJ_2 . 2 KJ$) serait probablement plus propre encore. J'ai observé à plusieurs reprises que des cristaux parfaitement transparents étaient devenus un peu mat, après un contact prolongé avec le liquide équidense. Ce phénomène, dû sans doute à une solubilité fort minime des cristaux, ne me semble pas pouvoir influencer le résultat de la détermi-

Digitized by Google

J'ai fait quelques déterminations de solubilité avec six dissolvants différents à une température de 15°.5. Ces déterminations cependant n'ont qu'une valeur approximative [1]).

Dissolvant.	Quant. de l. solution.	Qantité de matière dissoute.	100 parties d. l. solution contiennent.	100 parties du dissolvant ont dissous.
C_6H_6	5.390 gr.	3.152 gr.	58.5	140.8
$CHCl_3$	7.9305 „	0.9045 „	11.4	12.87
CH_3OH	6.297 „	0.8795 „	10.78	12.08
$(C_2H_5)^2O$	6.315 „	0.4210 „	6.66	7.13
C_2H_5OH	6.222 „	0.321 „	5.14	5.42
CS_2	9.527 „	0.038 „	0.4	0.4

Le trinitrobenzène possède la propriété de rester en surfusion; aussi il se dépose en forme de liquide quand on

---

nation du poids spécifique parce que au sein du liquide les cristaux restent clair.

J'ai déterminé le poids spécifique du liquide équidense au moyen d'un picnomètre de SPRENGEL-OSTWALD.

1) Le dépôt cristallisé, obtenu dans la dernière de ces déterminations de solubilité, savoir celle dans le sulfure de carbone, contenait de très-petits cristaux de forme spéciale qui par leur point de fusion (171°) furent reconnus pour du paradinitrobenzène. Donc le trinitrobenzène employé n'était pas tout à fait pur; d'après une expérience, décrite dans les pages suivantes (celle avec le carbonate de soude) il contient encore 4 % de paradinitrobenzène. Quoique la solubilité de ce dernier corps soit de beaucoup plus petite que celle du trinitrobenzène, il faut cependant considérer les nombres donnés ci-dessus comme n'ayant qu'une valeur approximative; ils sont un peu trop petits. La solubilité du paradinitrobenzène a été déterminée pour cinq dissolvants.

Température.	Dissolvant.	100 parties du dissolvant ont dissous.
18°	C_6H_6	2.56
17°.5′	$CHCl_3$	1.821
20.5	CH_3OH	0.690
20.5	C_2H_5OH	0.403
17.5	CS_2	0.1445

La petite quantité de trinitrobenzène que j'avais encore à ma disposition,

Digitized by Google

U. 9

fait évaporer à la température ordinaire ses solutions dans le benzène ou dans le chloroforme. On peut le conserver alors à l'état liquide pendant plusieurs mois; il ne se solidifie qu'en le frottant avec une baguette de verre.

En tant que la petite quantité du trinitrobenzène le permît, j'ai tâché d'établir si ce corps existe en plusieurs modifications. Car dans le cas du chlorodinitrobenzène ($Cl.(AzO_2)^2$ 1. 2. 4.), de structure analogue, M. Laubenheimer a observé l'existence de plusieurs modifications, se manifestant par une différence dans les points de fusion [1]). Le résultat cependant des quelques experienees que j'ai faites était négatif: néanmoins il faut observer qu'avec l'éther et les alcools méthylique et éthylique seuls j'ai obtenu des cristaux bien formés; tous se fondaient à la même température. On pourrait considérer le trinitrobenzène en surfusion comme une modification spéciale.

J'ai tâché également de préparer le liquide huileux que M. P. Hepp a eu entre les mains et qui, d'après ce chimiste, consiste en un mélange de trinitrobenzène et de paradinitrobenzène. Cependant des mélanges d'une parties du dernier corps avec une, avec trois ou avec huit parties du premier se sont fondus tous au dessus de 50°. Une fois totalement fondus ils se sont tous solidifiés peu à peu en se refroidissant, soit après quelques minutes, soit, comme le dernier mélange après quelques heures. Donc le corps huileux de M. Hepp contient encore quelque autre corps, ou bien le trinitrobenzène est resté en surfusion. Cette dernière supposition cependant ne me semble pas probable.

J'ai étudié avec le trinitrobenzène l'action des corps suivants.

---

ne permettait pas la purification d'une quantité suffisante à une seconde série de déterminations de solubilité.

Inutile de dire que l'analyse élémentaire, tout aussi bien que les déterminations du point de fusion et du poids spécifique ont été faites avec des cristaux triés, transparents, tels qu'ils se déposent par cristallisation lente dans l'alcool méthylique ou dans l'éther.

1) Berl. Ber. IX. 760.

Digitized by Google

Alcoolate méthylique de sodium.

Si l'on ajoute à une solution d'environ $^1/_2$ gr. de sodium dans 50 c. c. m. d'alcool méthylique absolu 1 gr. de trinitrobenzène finement pulverisé on peut dès le premier moment et avant que tout soit dissous constater la présence de nitrite de soude dans le liquide qui s'est légèrement coloré en rouge. On fait dissoudre le trinitrobenzène en chauffant légèrement; la solution est restée limpide après vingt-quatre heures. Après ce laps de temps on ajoute un excès d'acide chlorhydrique concentré, on sépare le chlorure de sodium précipité par filtration, on fait évaporer le liquide filtré à la température ordinaire et on lave le résidu, qui contient encore du chlorure de sodium, sur un filtre avec de l'eau froide. Le produit brut sec pèse 0.865 gr. Recristallisé dans l'alcool il fond à 88°, le point du fusion du dinitroanisol ($OCH_3 . (AzO_2)^2$ 1. 2. 4.), dérivé du dinitrophénol ordinaire.

L'analyse du produit recristallisé a donné le résultat suivant:

0.2167 gr. ont douné 26.5 c.c. m. d'Az. à 15° (Bar. 768.5 à 13°.5).

	Trouvè.	Calculé pour $C_6H_3(AzO_2)_2OCH_3$
Az.	14.2	14.14

La réaction s'est passée à peu près quantitativement. Je n'ai pu constater la formation simultanée de dinitrophénol, ce qui est bien le cas quand on a fait emploi d'une solution méthylalcoolique de soude caustique.

Alcoolate éthylique de sodium.

De la même manière et avec les mêmes quantités que dans le cas de l'alcool méthylique j'ai fait une expérience avec de l'alcool ordinaire absolu. La coloration rouge violette est de beaucoup plus foncée; après un chauffement doux et après vingt-quatre heures de repos la couleur est devenue

Digitized by Google

rouge sale. Des cristaux de nitrite de soude, dont la présence dans le liquide put être constatée dès le premier moment, se sont déposés. La croûte cristalline obtenue après évaporation de l'alcool, acidulé par de l'acide chlorhydrique en excès, lavée sur filtre à l'eau froide et séchée, pèse 0.83 gr. Au moyen d'une solution très faible de potasse l'on peut séparer le dinitrophénétol d'avec le dinitrophénol formé abondamment.

Le point de fusion du premier corps recristallisé dans l'alcool, est de 86°, ce qui est celui du dinitrophénétol ($OC_2H_5 . (AzO_2)^2$ 1. 2. 4.).

L'analyse a donné le résultat suivant:

0.2161 gr. ont donné 25.4 c.c. m. d'Az. à 16°. (Bar. 770 à 16°.5).

	Trouvé.	Calculé pour $C_6H_3(AzO_2)^2OC_2H_5$
Az	13.6	13.21

La pesée des deux produits de la réaction (non purifiés entièrement) a démontré qu'environ 42 % du trinitrobenzène a été transformé en dinitrophénétol et 51 % environ en dinitrophénol. La formation si abondante de ce dernier corps, qui dans le cas de l'alcool méthylique n'a pas été observée, m'a conduit à examiner les circonstances dans lesquelles il prend naissance. Or de quelques expériences il résultait que d'une part une solution concentrée d'éthylate de sodium, d'autre part une température élevée augmentent la quantité du dinitrophénol. C'est ainsi que dans deux expériences faites avec des solutions peu concentrées et à la température ordinaire j'ai pu transformer 74 % et 62 % du trinitrobenzène en phénétol et 4% et 6 % en phénol, tandis que en solution concentrée d'éthylate de sodium et en chauffant doucement les nombres correspondants sont de 11 % et 60 %. La présence des quelques dixièmes de pour cent d'eau dans l'alcool absolu et l'hygroscopicité de ce liquide sont les causes auxquelles il me semble qu'il faille attribuer la formation du dinitrophénol.

Une partie du trinitrobenzène subit les actions réductrices de l'éthylate de sodium.

Digitized by Google

Carbonate de soude et soude caustique.

Une expérience préalable prouvait qu'une faible lessive de soude caustique bouillante engendre, outre la formation de nitrite, en majeure partie une réaction compliquée, qui se manifeste par une coloration rouge-brun foncé. C'est pourquoi j'ai essayé une solution de carbonate de soude; 1.03 gr. de trinitrobenzène ont été bouillis au réfrigérant ascendant avec un excès de carbonate de soude. Peu à peu on voit disparaître le trinitrobenzène; après $1^1/_2$ à 2 heures de chauffage il s'est presque entièrement dissous, la solution s'est colorée en jaune clair et contient du nitrite de soude. Après refroidissement une poudre cristalline pouvait être recueillie par filtration; lavée à l'eau froide et séchée son poids était de 0.040 gr. D'après son point de fusion de 171° ce corps est du paradinitrobenzène. Donc le trinitrobenzène employé n'était pas tout à fait pur, mais contenait environ 4 % de paradinitrobenzène [1]). La solution filtrée fut sursaturée d'acide chlorhydrique concentré; un précipité blanc cristallin se déposait tandis que des vapeurs rouges se dégageaient. Le contenu du flacon tel quel fut épuisé deux fois par du chloroforme; après evaporation de ce dissolvant 0.770 gr. de dinitrophénol pur et sec, d'un point de fusion de 112°, furent obtenus, donc 90 % de la quantité théorique.

Une analyse a donné le résultat suivant:

0.2414 gr. ont donné 32.4 c.c. m. à 19°. Bar. 762.5 à 19°.

	Trouvé.	Calculé pour $C_6H_3(AzO_2)^2 . OH$
Az	15.1	15.2

Le point de fusion du dinitrophénol ordinaire $OH.(AzO)_2$1.2.4. est de 112°.

L'action de la soude caustique n'est pas du tout aussi

---

1) Voir la note do pag. 188.

Digitized by Google

nette que celle du carbonate. Déjà à la température ordinaire une solution de soude d'environ 5 % en contact avec du trinitrobenzène pulverisé, fait naître peu à peu une coloration d'un brun-rouge foncé, preuve certaine d'une action plus compliquée, coloration qui devient plus foncée encore quand on chauffe le liquide. Dans le dernier cas les quantités de dinitrophénol formé ne sont que très petites; 0.94 gr, de trinitrobenzène, chauffés jusqu'à ébullition pendant quelques minutes avec un excès de potasse faible ont donné tout au plus que 0.2 gr. de dinitrophénol non encore pur. Pour éviter autant que possible les transformations compliquées il faut opérer avec une soude très faible. Ainsi en abandonnant à lui même à la température ordinaire 0.510 gr. de trinitrobenzène avec la quantité calculée de soude (30 c.c. d'une solution de 0.08 normale) en secouant de temps en temps, l'on obtient au bout de six jours un liquide jaune foncé. La quantité de trinitrobenzène non attaqué est de 0.225 gr. Le liquide filtré donne avec de l'acide chlorhydrique un précipité cristallin; épuisé par du chloroforme l'on obtient, après évaporation de ce dissolvant, 0.240 gr. de dinitrophénol, fondant à 112°, ce qui corrospond à une transformation d'environ 55 % du trinitrobenzène.

Dans tous les cas des quantités notables de nitrite ont pris naissance.

Cyanure de potassium en solution méthylalcoolique.

0.5 gr. de trinitrobenzène et 0.17 gr. de KCAz pur ont été dissous séparément dans de l'alcool méthylique absolu; puis la solution du dernier corps fut versée dans celle du premier. Le volume total était de 30 c.c.; la température, qui ne s'était pas élevée après le mélange était de 25°. D'abord une coloration d'un brun-rouge se manifestait, qui se fonçait un peu, puis après deux jours est devenue

Digitized by Google

plus claire. Le contenu du ballon, resté limpide, contenait du nitrite de potasse; il fut versé dans une petite capsule. La croûte cristalline brune humide, obtenue après évaporation de l'alcool, fut reprise par l'eau froide, puis filtrée et lavée. Dans le but de la purifier on la faisait bouillir avec de l'acide nitrique de 1.3 p. s. Après refroidissement, de longues aiguilles jaunes claires se déposent, qui, lavées et séchées furent reconnues pour du dinitroanisol. Le point de fusion est de 88°.

0.1298 gr. ont donné 16.7 c.c. m. d'Az à 20°.5 (Barom. 766.5 à 20°.5).

	Trouvé.	Calculé pour $C_6H_3(AzO_2)^2 . OCH_3$
Az	14.4	14.14

Par conséquent le cyanure de potassium en solution méthylalcoolique agit tout à fait de la même façon que le méthylate de sodium à savoir qu'un des groupes nitro (celui qui occupe la place 1) est remplacé par un groupe oxyméthyle, en faisant naître du nitrite de potasse. Seuls des produits accessoires bruns, probablement dûs à une action réductrice, et qui n'ont pas été observés dans le cas du méthylate de sodium, se forment ici en même temps.

Action de l'eau et de l'alcool méthylique.

M. van Romburgh, qui a préparé le premier corps tétranitré aromatique de structure connue, à savoir la tétranitrophényl-méthylnitramine ($C_6H . (AzO_2)_4 . Az(CH_3)AzO_2 . 6.2.3.4.1.$) a démontré que l'eau et les alcools méthylique et éthylique bouillants font remplacer un des groupes nitro (placé en 3) par un hydroxyle ou par un oxyalkyle [1]). Vu ces réactions j'ai étudié encore qualitativement l'action de l'eau et de l'alcool méthylique. 0.1 gr. de trinitrobenzène fut chauffé avec l'alcool méthylique en tube scellé pendant deux heures

1) Ce Recueil VIII. 273.

Digitized by Google

à une température de 100°. Le tube avait été nettoyé par de l'acide sulfurique dilué chaud. Le commencement d'une action se manifestait par le fait que le point de fusion des cristaux, obtenus après évaporation de l'alcool, s'était abaissé de 57°.5 à 52°. En chauffant alors pendant une heure et demie à 115° à 120°, l'alcool abandonnait des gouttes huileuses, qui se solidifiaient quand on les frottait avec une baguette de verre, et qui après fondaient à ± 42°. Enfin en chauffant à 150° pendant une heure, le résidu cristallin, recristallisé dans l'alcool, se fondait à 88°, le point de fusion du dinitroanisol $C_6H_3(AzO_2)^2 . OCH_3$ 2. 4. 1. Donc la substitution a eu lieu dans le sens supposé.

De même 0.1 gr. de trinitrobenzène furent chauffés pendant une heure à 150° avec 5 à 10 c.c. d'eau, acidulés par quelques gouttes d'acide chlorhydrique dilué. Le tube ouvert, de petites feuilles cristallines se forment dans l'eau, se fondant à environ 104°; l'eau contient des traces d'acide nitreux. Le point de fusion ne s'élève pas après un échauffement à environ 160° pendant deux heures. Recristallisés dans l'acide nitrique dilué le point de fusion est devenu 108°. Cependant en épuisant par du chloroforme l'eau avec laquelle le trinitrobenzène a été chauffé, l'on obtient, après évaporation du dissolvant, quelques petites feuilles qui ont le point de fusion du dinitrophénol ordinaire (1. 2. 4., OH sur 1) à savoir 113°.

Il est assez vraisemblable que dans le dernier cas (et peut-être dans quelques autres cas encore) non seulement le groupe nitro du trinitrobenzène (1. 2. 4.) placé en 1, mais aussi celui qui est placé en 2 soit substitué directement, quoique en quantité moins considérable. Les points de fusion trop bas observés quelquefois pour des produits purifiés de substitution directe peuvent être cités en faveur de cette hypothèse. Elle serait d'accord avec le fait observé par M. Laubenheimer dans le cas du dinitrobromobenzène $\{(AzO_2)^2Br . 1. 2. 4.\}$ de structure identique à celle du trinitrobenzène dissymétrique. Car ce corps fait naître simulta-

Digitized by Google

nément sous l'influence de la soude caustique deux bromonitrophénols isomères, d'après ce que l'un ou l'autre des deux groupes nitro est remplacé par un groupe hydroxyle. Or pour éclaircir définitivement cette question il faudrait avoir à sa disposition des quantités plus considérables de trinitrobenzène, corps qui toutefois compte parmi les corps très difficilement accessibles.

Digitized by Google

II. Sur la transformation de l'orthochloro- et orthobromonitrobenzène en orthonitroanisol et orthonitrophénétol.

PAR M. C. A. LOBRY DE BRUYN.

L'on sait que dans un grand nombre de cas l'éthylate de sodium exerce une influence réductrice sur les corps nitrés de la série aromatique comme pour la première fois Zinin l'a démontré dans le cas du nitrobenzène. L'effet de cette action réductrice est la transformation dans le groupe azoxique de deux groupes nitro appartenant à deux molecules différentes du corps nitré. Cependant dans quelques cas assez rares l'on avait pu constater que l'éthylate de sodium peut agir encore d'une toute autre façon, en faisant substituer le groupe oxyéthyle à un atome ou groupe lié directement au noyau benzénique du corps nitré. C'est ainsi que pour le chlorure de picryle [1]) et pour le dinitrochlorobenzène (2. 4. 1.) [2]) l'on a démontré que le chlore peut être remplacé par différents groupes oxyalkyliques; de même que sous l'action de solutions alcooliques de potasse, diluées par de l'eau, l'on peut transformer le parachloronitrobenzène (outre en dichloro-azoxybenzène et en nitrophénol) en diffé-

---

1) AUSTEN. Berl. Ber. VIII, 666. WILLGERODT. Ibid. XII, 1277.
2) " " " " " 762.

Digitized by Google

rents éthers de ce dernier corps [1]). Enfin il faut citer le remplacement du groupe nitro lui-même par un oxyalkyle comme dans l'orthodinitrobenzène [2]), dans le uitrile de l'acide orthonitrométhyl (ou éthyl.) salicylique [3]), dans la tétranitrophénylméthylnitramine [4]), dans le trinitrobenzène dissymétrique [5]) et dans le trinitrobenzène symétrique [6]).

Or, vu ces différents faits bien établis, il m'a paru probable que l'éthylate et le méthylate de sodium puissent réagir sur l'orthochloro- et l'orthobromonitrobenzène, non seulement en produisant une réduction, mais tout aussi bien en donnant lieu à une substitution directe. Car on sait que l'ammoniaque et la lessive de soude ou de potasse transforment ces corps en orthonitraniline et en orthonitrophénol, tandis que récemment M. Schöpff a observé le fait analogue pour l'aniline et pour la benzidine [7]). Cependant ces deux nitrobenzènes halogénés ont été examinés déjà dans le sens que j'ai en vue ici, savoir l'orthochloronitrobenzène par M. K. Heumann [8]) et l'orthobromonitrobenzène par M. S. Gabriel [9]). Le premier chimiste a chauffé avec de la potasse alcoolique l'orthochloronitrobenzène tel qu'on obtient ce corps en traitant le monochlorobenzène par de l'acide nitrique, d'après M Jungfleisch [10]). Il a constaté la formation de quantités

---

1) Willgerodt. Berl. Ber. XIV, 2632, XV, 1002. Voir aussi Eichengrün et Einhorn. Berl. Ber. XXIII, 1490.

2) Lobry de Bruyn. Ce Recueil II, 236. L'orthonitroanisol et -phénetol ont été analysés depuis.

3) Lobry de Bruyn. Ce Recueil II, 219 e. s.

4) Van Romburgh. Ce Recueil VIII, 277.

5) Voir le mémoire précédent.

6) Voir la note suivante.

7) Berl. Ber. XXII, 903. XXIII, 1839.

8) „ V, 916.

9) „ IX, 1405, 1411.

10) Le produit obtenu ainsi n'est pas tout à fait pur; il contient encore d'après M. Jungfleisch, certaines quantités de parachloronitrobenzène, qui se forme en même temps, et dont on ne peut pas le séparer totalement. Tandis que l'orthochloronitrobenzène pur fond à 32°, le produit obtenu en partant du chlorobenzène reste liquide à la température ordinaire.

Digitized by Google

notables de l'orthochloroaniline liquide; donc la réduction du groupe nitro irait, pour ainsi dire, jusqu'au bout, tandis qu'en même temps il a observé que, même après avoir répété la réaction à plusieurs reprises avec un même produit, on ne réussit pas à transformer la totalité du chloronitrobenzène. Cependant il faut remarquer que M. Heumann n'a pas publié, autant que je sache, une analyse de la chloroaniline formée.

M. Gabriel, dans un travail qui traite de la formation au moyen d'alcoolate de potasse de plusieurs combinaisons azoxiques iodées et bromées des deux séries méta et para, fait observer que, vu les résultats négatifs, obtenus par M. Heumann, il parait douteux, qu'on réussît à transformer, au moyen de la potasse alcoolique, l'orthobromonitrobenzène dans le dérivé azoxique correspondant. Il dit qu'en tont cas il n'a pu obtenir un produit cristallisé [1]) en traitant l'orthobromonitrobenzène par une solution alcoolique de potasse, quoique ce réactif attaque facilement ce corps.

La présomption que l'action entre l'orthochloro- et l'orthobromonitrobenzène et les solutions méthyl- et éthylalcooliques de sodium ou de potassium ait lieu dans le sens d'une substitution directe de l'halogène a été confirmée par les expériences suivantes. Dans le cas de l'éthylate de sodium en solutions concentrées des phénomènes de réduction accompagnent cependant la substitution de l'halogène.

$NaOCH_3$ et $C_6H_4 . Cl . AzO_2$ 1. 2.

L'orthochloronitrobenzène pur a été préparé d'après la méthode bien connue de M. Sandmeyer [2]), en partant de

---

1) Les corps azoxiques sont tous des corps cristallisés.

2) Gattermann. Berl. Ber. XXIII. 1218. Sandmeyer. ibid. 1880.

Digitized by Google

l'orthonitraniline. En faisant bouillir 0.5 gr. de l'orthochloronitrobenzène avec 5 c.c. d'une solution assez concentrée de méthylate de sodium dans l'alcool méthylique absolu pendant six heures à réfrigérant ascendant, le liquide ne se colore presque pas. On fait évaporer l'alcool, le résidu est additionné d'un peu d'eau, puis on sépare la solution de quelques gouttes huileuses jaunes par filtration. Après avoir lavé à plusieurs reprises on sursature le liquide filtré par de l'acide nitrique dilué et on précipite enfin l'acide chlorhydrique formé par du nitrate d'argent. Le chlorure d'argent précipité pèse 0.349 gr. ce qui correspond à 17.2 % de chlore tandis qu'on calcule pour l'orthochloronitrobenzène 22.54 %. Il en résulte que 76 % environ de ce dernier corps a été transformé.

Dans le but de tâcher de rendre la transformation aussi complète que possible et de séparer le nitroanisol à l'état de pureté j'ai répété l'expérience à une température de 100° en tube clos. Une solution de 3 gr. d'orthochloronitrobenzène dans 15 c.c. d'alcool méthylique absolu furent additionnés d'abord à 4 c.c. d'une solution de sodium dans l'alcool méthylique qui contenait 0.0607 gr. de Na par c.c., donc une quantité de Na qui n'était pas suffisante à une transformation totale. Après six heures de chauffage à 100° le contenu du tube, qui ne s'était pas coloré notablement, fut traité de la manière décrite ci-dessus. La quantité de chlorure d'argent était de 1.162 gr. donc 9.6 %. Le résidu huileux resté sur le filtre fut séché dans un exsiccateur, puis traité encore une fois de la même manière. Dissous dans 20 c.c. d'alcool méthylique absolu j'ai ajouté alors un excès de la solution méthylalcoolique de sodium savoir 10 c.c. et chauffé à 100° pendant 8 h. Le contenu du tube coloré très peu en rouge clair (coloration qui d'alleur disparaissait en acidulant la solution aqueuse par de l'acide nitrique dilué et qui par conséquent est due probablement à une petite quantité de nitrophénolate de soude) a donné encore 1.434 gr. de chlorure d'argent. La totalité de ce der-

Digitized by Google

nier corps trouvée dans les deux opérations correspond à 21.4 % de Cl (calculé 22.54 %). Le déficit d'environ 1 % de Cl peut être expliqué par les pertes inévitables dues à la répétition des différentes opérations avec la même quantité de matière.

Le produit huileux de la réaction, coloré en jaune, fut distillé au moyen de vapeur d'eau. Environ 2 gr. d'un liquide jaune clair ont été obtenus ainsi; il est exempt de chlore et possède, d'après l'analyse élémentaire, la composition du nitroanisol:

0.2026 gr. de matière ont donné 0.4095 gr. CO_2 et 0.088 gr. H_2O.

Calculé pour $C_6H_4 . AzO_2 . OCH_3$		Trouvé.
54.9	C	55.1
4.57	H	4.8

La substitution du chlore par le groupe oxyméthyle est par conséquent une réaction quantitative. La formation de produits de réduction n'a pas été observée.

$NaOCH_3$ et $C_6H_4 . Br. AzO_2 . 1. 2.$

Après avoir constaté qu'à la température de l'alcool méthylique bouillant l'orthobromonitrobenzène ne réagissait presque pas et en tout cas très lentement, tandis que à 100° une quantité notable de bromure de sodium s'était formée, j'ai chauffé 0.232 gr. de ce corps pur, dissous dans 5 c.c. d'alcool méthylique absolu, avec 1.5 c.c. d'une solution de méthylate de sodium (de 0.052 gr. Na par c.c.) en tube scellé pendant 3 heures à la température de l'eau bouillante. Le contenu du tube, qui ne s'était pas coloré, fut traité de la même façon que dans le cas de l'orthochloronitrobenzène. La quantité de bromure d'argent obtenue était de 0.196 gr., ce qui correspond à 36 %, tandis que pour le bromonitrobenzène l'on calcule 39.6 % de brome.

Digitized by Google

Donc 90 % environ de l'orthobromonitrobenzène a été transformé. Or dans le but de séparer le nitroanisol comme produit de la réaction, j'ai chauffé environ 3 gr. du bromonitrobenzène, dissous dans 20 c.c. d'alcool méthylique et additionné d'environ 10 c.c. de la solution de méthylate de sodium (de 0.052 gr. Na par c.c.) pendant 4 heures à 100°. Une quantité notable de bromure de sodium s'est formée. Parce que le produit huileux jaune de la réaction contenait encore du brome il fut chauffé encore une fois pendant 6 h. avec un excès de méthylate de sodium. La quantité de bromure de sodium (= 0.055 gr. de AgBr) qui s'est formée encore est assez petite; pourtant le corps liquide jaune n'est pas encore exempt de brome. Au moyen de la vapeur d'eau il a été séparé en deux portions, qui toutes deux ont été analysées. La partie qui restait dans le ballon contenait 5.4 % de brome (0.1997 gr. de matière ont donné 0.0255 gr. de AgBr). L'analyse de la portion qui avait passé avec les vapeurs d'eau a donné les résultats suivanst:

0.5242 gr. de matière ont donné 0.020 gr. de AgBr.
0.3201 gr. „ „ „ 26.4 c.c. d'Az. à 14° (Bar. 745.5 à 14°).

Trouvé.		Calculé pour.	
		$C_6H_4.AzO_2.OCH_3$	$C_6H_4.Br.AzO_2$
1.6	Br.		39.6
9.25	Az.	9.15	6.93

Il faut donc considérer cette portion du produit de la réaction comme du nitroanisol contenant encore 4 % de bromonitrobenzène. Donc la réaction a eu lieu, comme dans le cas du nitrobenzène chloré, suivant l'équation:

$$C_6H_4.Br.AzO_2 + NaOCH_3 = C_6H_4.OCH_3.AzO_2 + NaBr.$$

réaction qui est tout à fait analogue à celle qui est produite par les alcalis aqueux et l'ammoniaque alcoolique.

Digitized by Google

$NaOC_2H_5$ et $C_6H_4 . Cl . AzO_2 . 1. 2.$

Une petite quantité de chloronitrobenzène, qu'on fait bouillir à réfrigérant ascendant avec une solution alcoolique assez concentrée d'éthylate de sodium se colore en brun foncé après 10 à 15 minutes. Ce résultat pouvait être prévu; cependant je voudrais savoir si du chlorure de sodium s'était formé en même temps, oui ou non. Or le liquide filtré, obtenu en faisant évaporer l'alcool, en reprenant le résidu par l'eau et en sursaturant par de l'acide nitrique dilué ne contient que de très-petites quantités de chlore. Donc pour éviter les actions réductrices de l'alcoolate il faudrait opérer avec des solutions fort diluées, et à des températures aussi basses que possibles. L'un tout aussi bien que l'autre exigeait un échauffement de longue durée. Les expériences suivantes ont été faites. D'abord j'ai chauffé pendant 30 heures à une température de 55° à 60° 1 gr. de chloronitrobenzène dissous dans 50 c.c. d'alcool absolu qui contenait un peu plus que la quantité équivalente de sodium. Le contenu du ballon, qui ne s'est presque pas coloré, contient une quantité de chlorure de sodium correspondant à 3.1 % de Cl. (Calculé pour $C_6H_4 . Cl . AzO_2$. 22.54 %) Ensuite j'ai fait bouillir à réfrigérant ascendant pendant 32 heures 1 gr. de chloronitrobenzène dissous dans 200 c.c. d'alcool absolu contenant aussi un petit excés de sodium. L'alcool ne s'est coloré qu'insensiblement; 9.8 % de chlore a été substitué. Enfin j'ai pris 2 gr. du chloronitrobenzène dissous dans 250 c.c. d'alcool absolu. Cette solutiou a été bouillie d'abord pendant 40 heures, après y avoir ajouté 15 c.c. d'une solution d'éthylate de sodium, qui contenait 0.0174 gr. de Na par c.c., (donc = 0.261 gr. de Na, la quantité théorique est de 0.292 gr.). Après ce laps de temps 10 c.c. de la même solution d'éthylate de sodium furent encore ajoutés, puis j'ai fait bouillir encore 45 heures de plus. Le contenu du ballon s'est coloré en brun; le chlorure de sodium formé a donné 1.052 gr. de chlorure d'argent ce qui correspond à 13 % de chlore

Digitized by Google

au lieu de 22.54 %. L'autre produit de la réaction, traité d'abord par une lessive de soude très faible, puis lavé, a été séparé des corps bruns au moyen de vapeur d'eau. Le liquide jaune rouge qui passe, contient encore du chlore; il pèse 0.825 gr., ne se dissout pas dans l'acide chlorhydrique concentré et ne contient donc pas d'aniline orthochloré. Quelques gouttes chauffées à 160° avec de l'acide chlorhydrique, en tube scellé, dans lequel l'air avait été remplacé par de l'acide chlorhydrique gazeux, ont donné plusieurs centimètres cubes d'un gaz qui brulait avec une flamme à bordure verte. Le contenu du tube, sursaturé par de la soude, s'est coloré en jaune foncé.

L'analyse élémentaire a donné le résultat suivant:

0.2307 gr. de matière ont donné 0.4726 gr. CO_2 et 0.1048 gr. H_2O.

	Trouvé.	Calculé pour	
		$C_6H_4 . AzO_2 . OC_2H_5$	$C_6H_4Cl . AzO_2$.
C	55.9	57.5	45.7
H	5.05	5.38	2.54

Donc le produit contient environ 80 % de phénétol [1]).

$NaOC_2H_5$ et $C_6H_4 . Br . AzO_2 . 1. 2.$

Si l'on chauffe le bromonitrobenzène avec de l'éthylate de sodium dissous dans l'alcool absolu comme dans le cas du méthylate de sodium, le contenu du tube se colore toujours en brun, d'autant plus que la concentration est plus forte et la durée de l'échauffement plus longue. On pouvait

1) Je tiens à faire remarquer que je ne veux pas nier que M. Heumann ait eu entre les mains de l'orthochloraniline, car je ne me suis pas placé dans les mêmes conditions dans lesquelles a opéré ce chimiste, qui s'est servi d'une solution alcoolique de potasse très concentrée. Cependant je le crois fort probable que le produit huileux obtenu par lui en abondance, en partant de l'orthochloronitrobenzène, ait contenu toutefois de l'orthonitrophénétol, car j'ai constaté que dans cette réaction aussi du chlorure de potassium se produit.

Digitized by Google

donc s'attendre à priori à ce qu'on ne réussît pas, tout aussi peu, qu'avec le chloronitrobenzène, à obtenir un nitrophénétol pur. Car une solution diluée demande un échauffement de longue durée; une solution concentrée ne saurait être chauffée qu'un temps très court; dans tous les deux cas le résultat est le même, à savoir la formation d'une quantité notable de produits de réduction, tandis que le produit huileux de la réaction contient toujours du bromonitrobenzène non attaqué. Cependant les résultats de quelques expériences démontrent sans aucun doute le fait que le brome est remplacé par le groupe oxyéthyle. De 0.225 gr. bromonitrobenzène, chauffés pendant $2^1/_2$ heures à 100° avec $1^1/_2$ c.c. d'un éthylate de sodium, qui contenait 0.017 gr. de Na par c.c. (donc des quantités à peu près équivalentes), la moitié environ du brome avait été transformée en bromure de sodium (trouvé 0.100 gr. de AgBr = 19 % de Br.; le bromonitrobenzène contient 39.6 % de Br.). Le contenu du tube était devenu très foncé, la coloration est moins forte quand on emploie des solutions plus faibles. Dans une seconde expérience j'ai distillé avec de la vapeur d'eau le produit foncé et partiellement liquide qui s'était formé en chauffant à 100° pendant environ une heure deux tubes, contenant chacun 2 gr. de bromonitrobenzène et 0.3 gr. de sodium dissous dans 45 c.c. d'alcool absolu, et après avoir fait évaporer l'alcool. Les gouttes jaunes qui passent avec la vapeur pèsent 1.03 gr.; elles contiennent encore du brome.

L'analyse a donné le résultat suivant:

0.0564 gr. ont donné 0.018 gr. de Ag.
0.246 „ „ „ 16.3 c.c. d'Az. à 15° (Barom. 770 m.m. à 18°).

Trouvé.		Calculé		
		$C_6H_4.Br.AzO_2$	$C_6H_4.OC_2H_5.AzO_2$	$C_6H_4.Br.AzH_2$.
13.4	Br	39.6		46.51
7.7	Az	6.9	8.4	8.14

Digitized by Google

Donc le produit contient environ deux tiers de nitrophénétol et un tiers de bromonitrobenzène inattaqué.

De ce qui précède il résulte qu'on peut substituer dans l'orthochloro- et bromonitrobenzène les groupes oxyméthyle et oxyéthyle à un des halogènes. Avec le méthylate de sodium des produits de réduction, tels que les derivés azoxiques, ne se sont pas formés sensiblement, tandis que l'halogène a été enlevé quantitativement ou presque quantitativement. Avec l'éthylate de sodium très dilué la réduction du groupe nitro est aussi peu notable aux températures qui ne surpassent pas celle du point d'ébullition de l'alcool; cependant dans les solutions plus concentrées et à des températures plus élevées une quantité importante du corps nitré se transforme en produits de réduction [1]), de sorte qu'en même temps que la substitution de l'halogène avance, le rendement va en diminuant. On réussira peut-être à obtenir un orthonitrophénétol pur en sacrifiant une quantité notable de matière primaire [2]).

Les expériences qui ont été décrites dans les pages précédentes font présumer l'existence d'un fait assez intéressant, savoir que, des deux halogènes, le chlore et le brome, la liaison du premier au noyau benzénique est plus faible que celle du dernier, phénomène qui serait l'inverse de ce qu'on a observé dans la série des corps gras. Une étude de la vitesse de transformation dans quelques réactions pourrait éclaircir définitivement ce point. Or, ici, comme pour quelques réactions analogues, l'action du méthylate de sodium se prêterait par excellence à ces études physico-chimiques.

Un grand nombre des substitutions directes, observées

---

1) La présence dans l'alcool éthylique absolu de traces d'eau engendre en même temps la formation de petites quantités de nitrophénol; avec l'alcool méthylique absolu la formation simultanée de nitrophénol n'a pas été observée.

2) Avec les alcoolates de potassium la substitution de l'halogène a lieu tout aussi bien qu'avec les alcoolates de sodium.

Digitized by Google

déjà pour certains dérivés de corps aromatiques (dérivés halogénés, nitrés, acides, etc.) pourra, sans aucun doute, être étendu aussi aux alcoolates. C'est surtout le méthylate de sodium (ou de potassium) qui peut être recommandé dans ce but; d'une part parce que, par rapport au groupe nitro son action réductrice est très faible, d'autre part parce que son action est plus énergique que celle de l'éthylate de sodium.

Digitized by Google

III. Sur la formation du dinitrophénol symétrique.

PAR C. A. LOBRY DE BRUYN.

Des six dinitrophénols isomères que prévoit la théorie, on en connaît à présent cinq; le sixième le *θ*-dinitrophénol symétrique 1. 3. 5. n'a pas encore été préparé. L'année dernière M. VEZIO WENDER [1]) a tâché encore d'obtenir ce dernier corps par deux voies différentes; d'une part en partant de la para-anisidine, d'autre part en partant de la métanitraniline Cependant, en traitant ces deux corps par de l'acide nitriqne, les corps binitrés ainsi obtenus ne sont pas ceux qui, par des réactions générales connues, devraient donner naissance au dinitrophénol symétrique cherché.

J'ai eu l'occasion d'observer que le sixième dinitrophénol peut être préparé assez facilement en partant du trinitrobenzène symétrique. Car ce dernier corps se transforme à peu près quantitativement en dinitroanisol quand on ajoute à sa solution dans l'alcool méthylique une solution de méthylate de soude. A la température ordinaire la substitution du groupe nitro par le groupe oxyméthyle est complète en quelques jours; déjà après vingt-quatre heures on voit se déposer dans la solution rouge-clair de longues aiguilles blanches de dinitroanisol. A la température de

---

1) Gazz. Chim. ital. XIX, 218, 225.

Digitized by Google

l'alcool bouillant la réaction est finie dans une demi-heure environ. En même temps il s'est formé du nitrite de soude.

Le dinitroanisol 1. 2. 5. fond à 105°. L'analyse a donné le résultat suivant:

0.2265 gr. ont donné 28.7 c.c. d'Az à 16°. Bar. 750 à 15.5..

	Trouvé.	Calculé pour $C_6H_3(AzO_2)^2OCH_3$
Az	14.3	14.14

Le dinitroanisol peut être transformé dans le phénol correspondant en le chauffant en tube scellé avec de l'acide chlorhydrique concentré de 170° à 180°. Après 5 à 6 heures de chauffage la réaction est complète. Les gaz formés, recueillis séparément sur de l'eau, brûlent avec une flamme à bordure verte. Le contenu cristallin des tubes, coloré un peu en rouge, filtré et lavé, se dissout instantanément dans une faible lessive de soude caustique en donnant une solution jaune-foncé. Par recristallisation dans l'acide chlorhydrique dilué, ou bien en le dissolvant dans l'acide concentré et en versant la solution dans l'eau on peut purifier le dinitrophénol. On l'obtient ainsi en forme de feuillettes soyeuses.

Le θ-dinitrophénol fond à 122°. L'analyse a donné le résultat suivant:

0.2380 gr. ont donné 31.5 c.c. d'Az à 16°. Bar. 750 à 15°.5.

	Trouvé.	Calculé pour $C_6H_3(AzO_2)^2OH$.
Az.	15	15.2

L'acide nitrique dilué n'attaque pas le dinitrophénol; recristallisé dans ce dissolvant on l'obtient souvent en forme d'aiguilles claires qui, séchées sur de l'acide sulfurique, deviennent opaques. L'acide nitrique plus concentré d'un poids spécifique de 1.4 fait naître un corps qui fond à 173°, probablement un trinitrophénol ou bien l'acide styphnique.

L'étude du θ-dinitrophénol, par la préparation duquel la série des dinitrophénols est complète, sera continuée.

Digitized by Google

IV. Sur la substitution directe dans la série aromatique.

PAR C. A. LOBRY DE BRUYN.

L'on sait qu'en général le groupe nitro, placé dans une même molécule avec d'autres groupes ou atomes, fait naître ou bien facilite pour ces derniers groupes ou atomes la faculté d'être substitué directement. Pour les corps aromatiques l'on a observé que par rapport aux halogènes cette influence est la plus grande pour la position ortho, moins grande pour la position para, tandis qu'on admet généralement qu'elle fait défaut pour la position méta. Les substances plusieurs fois nitrées se comporteraient, d'après ce qu'on admet aujourdhui généralement, d'une manière différente. Une règle empirique, nommée quelquefois règle de LAUBENHEIMER, dit que si des corps aromatiques nitrés contiennent deux groupes nitro en position ortho l'on peut aisément substituer à un de ces groupes un groupe hydroxyle ou le reste de l'ammoniaque ou d'une base quelconque, tandis que quand ces deux groupes occupent les places méta ou para une telle substitution n'est pas possible. Le nombre des faits qui vienent appuyer la première partie de cette règle est assez grand. M. LAUBENHEIMER, qui a observé pour la première fois une substitution dans le sens indiqué, a étudié le chlorodinitrobenzène (1.3.4.) et l'orthodinitrobenzène [1]);

---

1) Berl. Ber. IX, 768, 1826. XI, 1155. XV, 597.

Digitized by Google

il cite encore d'autres exemples dus à M.M. Körner et Austen, mais non connus comme tels. Plus tard M.M. Nietzki [1]), Bantlin [2]) Henriques [3]) et Paul Hepp [4]) ont augmenté les exemples. J'ai démontré encore pour l'orthodinitrobenzène qu'on peut de même aisément remplacer un des groupes nitro par l'oxyméthyle et l'oxyéthyle [5]).

Cependant la seconde partie de cette règle, quoiqu'on s'en soit servi quelquefois, n'est pas du tout établie d'une façon suffisante, comme l'a fait ressortir déjà M. Henriques [6]). Il me semble que quelques remarques de M. Laubenheimer aient conduit à accepter comme un fait assez bien prouvé, qu'un groupe nitro occupant la place para par rapport à un autre ne peut être remplacé par d'autres groupes [7]). Autant que je sâche un fait seulement peut être cité en faveur de l'opinion généralement admise que la position para de deux groupes nitro s'oppose à une substitution directe d'un d'entre eux. Ce fait, c'est l'observation de M. Paul Hepp [8]), que le paradinitrobenzène est tout à fait indifférent par rapport à une lessive de soude bouillante. Cependant j'ai pu constater que cette observatiou est fautive; on peut obtenir aisément le paranitrophénolate de soude en faisant bouillir le paradinitrobenzène avec une faible

---

1) Berl. Ber. XI, 479, 1448.

2) Berl. Ber. XI, 2100.

3) Ann. d. Chem. **215**. 321.

4) Ann. d. Chem. **215**. 344.

5) Ce Recueil, II, 236. L'orthonitroanisol et l'orthonitrophénétol ont été analysés depuis.

6) Ann. d. Chem. **215**. 338.

7) Berl. Ber. IX. 768. note. „De l'orthodinitrobenzène, contenant encore un peu de paradinitrobenzène, s'est dissous partiellement quand on le faisait bouillir avec une lessive de soude, en faisant naître un nitrophénol," et Berl. Ber. IX, 1828.... „on a le droit de présumer que la faculté de réagir d'un des groupes nitro soit due à cette position ortho, surtout parce qu'on n'a pas observé de transformations analogues dans le cas de combinaisons (halogénées) méta- et paradinitrées."

8) Ann. d. Chem. **215**. 362.

Digitized by Google

lessive de soude caustique. De plus avec les alcoolates éthylique et méthylique de sodium l'on obtient presque quantitativement, à la température des alcools bouillants, le paranitrophénétol et le paranitroanisol; on peut aussi remplacer un des groupes nitro par un groupe amido à la température de 170° [1]). Donc la règle empirique nommée quelquefois règle de LAUBENHEIMER doit être abandonnée; en ce qui concerne la propriété de faire substituer un des groupes nitro il n'existe entre l'ortho- et le paradinitrobenzène qu'une différence quantitative et non qualitative.

Or si l'on réunit sous un même point de vue les observations très-nombreuses faites sur la substitution directe dans la série aromatique on peut poser, pour les corps nitrés qui contiennent tout au plus deux groupes nitro, la règle empirique suivante [2]): „Toutes les fois que le groupe nitro ou un atome de chlore ou de brome occupe dans le noyau benzénique la place ortho ou para par rapport à un groupe nitro l'on peut substituer aux premiers groupes un des groupes hydroxyle, oxyéthyle, oxyméthyle, ou le reste de l'ammoniaque ou d'une amine, tandis que cette substitution directe n'a pas lieu pour la position méta" [3]).

Cependant ici comme ailleurs, quand il s'agit d'une règle empirique, l'on ne saurait y attribuer une valeur trop absolue. Ainsi il y a encore bon nombre de corps qui, quoique appartenant à ceux dont il est question ici, n'a pas du tout ou bien insuffisamment été étudié dans le sens dont parle cette règle générale. Cependant il y a d'autres consi-

---

1) Ces observations ont déjà été faites et étudiées au printemps de 1888; je les ai communiquées alors à M.M. FRANCHIMONT de Leide et FRIEDEL de Paris. Je ne les ai pas encore publiées parce qu'elles font partie d'une étude comparative des trois dinitrobenzènes, étude qui est en train depuis plusieurs années mais qui n'avance que lentement.

2) Voir les mémoires précédents.

3) Il semble que la faculté des groupes oxyméthyle (-éthyle) et amido d'être substitués respectivement par les groupes amido et hydroxyle, soit assujettie à la même régularité.

Digitized by Google

dérations encore qui imposent quelque prudence. D'abord la restriction que la règle formulée ci-dessus n'est valable que pour les corps nitrés qui contiennent tout ou plus deux groupes nitro, m'a été imposée par la seule observation que dans le trinitrobenzène symétrique l'on peut aisément à la température ordinaire faire remplacer un des groupes nitro par oxyméthyle [1]). Ce fait, qui probablement ne rester a pas isolé, prouve que pour la position méta la faculté de provoquer une substitution directe ne fait plus défaut quand trois groupes nitro occupent tous ces places relatives. En second lieu il faut remarquer que, autant que je sache, les combinaisons méta à un ou deux groupes nitro n'ont pas été étudiées, dans le sens dont il s'agit ici, à une température qui surpasse 250° ou bien n'ont pas été étudiée du tout. Or il me semble probable qu'à des températures plus élevées des dérivés nitrés méta eux aussi soient aptes à une substitution directe, d'autres même à des températures plus basses; et cela pour deux causes. D'abord parce que d'après les expériences de M. F. Blau [2]) le monobromobenzène déjà peut être transformé en anisol par substitution directe au moyen du méthylate de sodium à 230°; ensuite parce que, comme on sait, la présence d'un groupe négatif comme le groupe nitro augmente considérablement la faculté d'un autre groupe ou atome d'être substitué. Quand cette présomption se confirme la différence entre les derivés méta (contenant un ou deux groupes nitro) d'une part, et les mêmes dérivés ortho et para d'autre part, ne sera plus absolue. Cependant, quoiqu'il en soit, toutefois l'étude des phénomènes de substitution directe dans la série aromatique restera insuffisante si elle n'est pas complétée, comme dans la série des corps gras, par celle de la vitesse de transformation.

---

1) Voir la note précédente.

2) Monatsh. d. Ch. VII. 621. Voir aussi Merz et Weith, Berl. Ber. X. 746.

Digitized by Google

Il est presque inutile d'appeler l'attention sur le fait que d'autres groupes négatifs, comme le cyanogène, le carboxyle, les halogènes, excercent une influence analogue à celle du groupe nitro. Toutefois il y a lieu de croire que les cas de substitution directe pussent être augmentés encore considérablement.

Je venais de remarquer que quelquefois on s'est seevi de la règle, dite de LAUBENHEIMER, dans l'étude sur la structure de corps aromatiques plusieurs fois nitrés. Or il est bien évident que, dès à présent, on n'a plus le droit de conclure qu'une telle combinaison contient deux groupes nitro en position ortho quand un de ces groupes peut être remplacé par l'hydroxyle, par un oxyalkyle ou par le groupe amido. De ce que j'ai observé jusqu'à présent sur la différence entre l'ortho- et le paradinitrobenzène, il résulte que pour la position ortho (comme dans d'autre cas encore) la vitesse de substitution est de beaucoup plus grande que pour la position para [1]). De plus la température où commence la réaction semble être différente dans les deux cas; tandis que le paradinitrobenzène, pour être transformé en paranitraniline, doit être chauffé de 160° à 170°, l'orthodinitrobenzène réagit déjà, comme l'a démontré M. LAUBENHEIMER, à la température ordinaire, tandis qu'à 100° la substitution est complète en quelques heures. Aussi faut-il appeler l'attention sur les différences que présentent les réactifs avec lesquels on étudie les réactions de substitution. Ainsi l'ammoniaque en solution alcoolique demande une température plus élevée que la soude ou potasse caustique ou les alcoolates de sodium; de plus ces derniers corps provoquent des substitutions qui ne semblent pas être possibles avec les premiers

---

1) La vitesse de substitution d'un groupe nitro est susceptible d'être mesurée pour plusieurs corps nitrés en faisant emploi du méthylate de sodium dilué. Une telle étude serait un premier pas vers la connaissance des valeurs numériques relatives des différentes isoméries de position dans le noyau benzénique, connaissance qui à présent fait totalement défaut.

Digitized by Google

réactifs comme j'ai pu l'observer dans le cas du trinitrobenzène symétrique [1]).

Or en revenant aux cas dans lesquels on a fait emploi de la susdite règle il paraît que, pour plusieurs d'entre eux, la conclusion, que deux groupes nitro dont un peut être remplacé par le groupe amido occupent la place ortho, soit assez bien motivée, vu la température relativement basse d'environ 100° à laquelle la réaction a été effectuèe. Ainsi la transformation au moyen d'ammoniaque alcoolique, de dinitroparadichlorobenzène en paradichloronitraniline (Körner), de dinitroparadibromobenzène en paradibromonitraniline (Austen) [réactions citées par M. Laubenheimer [2])], de trinitrodiéthylhydroquinone en dinitrodiamidophénétol (Nietzki). Il faut y ajouter aussi les exemples découverts par M. Henriques [3]) et par M. Hepp [4]). Le premier de ces chimistes a observé que, dans un trinitrophénol, isomère de l'acide picrique et dans lequel, par conséquent, deux des groupes nitro tout au moins occupent une place ortho, un des groupes nitro peut être substitué aisément à la température ordinaire par le groupe amido. Or M. Henriques admet que les trois groupes nitro sont placés l'un à coté de l'autre. Dans ce cas il est fort probable que ce soit le groupe nitro placé entre deux autres qui est attaqué par l'ammoniaque. M. P. Hepp fait mention de plusieurs exemples. En premier lieu il a démontré que dans deux trinitrotoluènes on peut remplacer, soit à la température ordinaire, soit à 100°, un des groupes nitro par le groupe amido. Comme tous les deux trinitrotoluènes ont été préparés en partant de métanitrotoluène il est évident que deux groupes nitro tout au moins occupent une place ortho. En second lieu il a été prouvé que dans le trinitrobenzène 1. 2. 4. le groupe nitro qui

1) Voir aussi page 218 de cette note.
2) l. c, p. 1828.
3) Ann. d. Chem. 215, 334 et 343.
4) Ann. d. Chem. 215, 344.

Digitized by Google

occupe la place 1 peut être remplacé aisément [1]). Ce phénomène est d'accord avec le double fait que des trois dinitrobenzènes les dérivés ortho et para sont susceptibles d'une substitution directe d'un des groupes nitro, tandis que dans les circonstances où l'on a opéré, le dérivé méta ne l'est pas. Pour d'autres cas cependant la probabilité de la position ortho de deux groupes nitro n'existe plus, comme dans les deux réactions étudiées par M. Bantlin [2]). Ce chimiste a transformé deux dinitroanisols en nitroanisidines en chauffant ces corps avec de l'ammoniaque alcoolique à une température de 190°. Il est vrai que pour un de ces dinitroanisols M. Bantlin lui-même, a démontré par d'autres réactions que les deux groupes nitro occupent réellement la place ortho; cependant pour l'autre isomère M. Bantlin n'accepte cette position qu'avec la restriction „que les dérivés orthodinitrés seuls donnent lieu à la réaction citée". Quoique après coup il ait été démontré par M. Henriques que dans ce second dinitranisol les deux groupes nitro occupent aussi en réalité la place ortho, il n'en est pas moins vrai qu'une substitution effectuée à une température si élevée que celle de 190° ne permet plus de choisir entre les positions ortho et para. On en peut conclure seulement que les deux groupes nitro ne sont pas placés en méta.

Il faut appeler l'attention sur d'autres travaux encore. M.M. Nölting et von Salis [3]) ayant constaté qu'en traitant l'éther éthylique du trinitrocrésol par de l'ammoniaque alcoolique ou par de la potasse, une substitution d'un des groupes nitro n'a pas lieu, en ont conclu à juste titre que les trois groupes nitro, occupent les trois places méta [4]). Plus tard M.M. Nölting et Geissmann [5]) font mention du

---

1) Hepp. l. c. p. 361, et le mémoire précédent page 184.

2) Berl. Ber. XI, 2106.

3) Berl. Ber. XV, 1863.

4) Il serait intéressant d'étudier ce corps par rapport au méthylate de sodium.

5) Berl. Ber. XIX 144.

Digitized by Google

fait qu'un dinitroxylène reconnu comme orthodinitré par M. Lellmann, ne réagit avec l'ammoniaque alcoolique qu'à une température de 150° en donnant naissance à une nitroxylidine. Or ce corps serait un exemple d'un dérivé orthodinitré qui ne laisse substituer un de ses groupes nitro par le groupe amido qu'à une température où le paradinitrobenzène lui aussi commence déjà à réagir. Ce fait impose quelque prudence quand il s'agit de l'application de la règle générale formulée à la page 212. Les mêmes chimistes ont prouvé en même temps que le trinitroparaxylène peut être transformé en dinitroparaxylidine en le chauffant au bain-marie pendant trois jours avec de l'ammoniaque alcoolique, et que c'est le groupe nitro qui, par rapport aux deux autres occupe les places ortho et para, qui est remplacé par le groupe amido. Ce fait est d'accord avec tout ce qu'on a observé pour le trinitrobenzène dissymétrique, 1. 2. 4. [1]).

La faculté d'un groupe nitro d'être substitué, oui ou non, a trouvé encore une application dans la discussion sur la formule de l'acide styphnique ou trinitrorésorcine. Toutes les trois formules possibles ont été adoptées simultanément par des chimistes différents. Or M.M. Nölting et Cellin [2]) n'ayant pas pu constater une substitution directe d'un des groupes nitro, soit en chauffant l'éther éthylique avec de la soude aqueuse, soit en le traitant par de l'ammoniaque alcoolique à la température ordinaire, ont conclu de ce résultat négatif que les trois groupes nitro occupent les trois places méta [3]). Plus tard M. van Romburgh [4]), lors de ses recherches sur les nitramines, a fait remarquer que cette formule de M.M. Nölting et Collin n'est pas en contradiction avec quelques modes de formation de l'acide styphnique, comme elle en avait l'air. Enfin M.M. von Kostanecki et

---

1) P. Hepp. Ann. d. Chem. 215. 361, et le mémoire précédent, page 184.
2) Berl. Ber. XVII, 259.
3) Il serait intéressant d'étudier l'action du méthylate de sodium.
4) Ce Rec. VII, 8.

Digitized by Google

Feinstein [1]) ont donné la preuve décisive que la formule symétrique de M.M. Nölting et Collin pour l'acide styphnique est la seule admissible.

Plusieurs preuves en faveur du fait que les groupes nitro placés méta ne sont pas susceptibles d'être substitué directement par le groupe amido ont été jointes à celles déjà connues, par M. A. Barr [2]). On connaît les recherches de M. Merz et ses collaborateurs sur la transformation des phénols en amines par échauffement avec de l'ammoniaque aqueuse, avec ou sans le secours de corps hygroscopiques. Cette réaction a été appliquée par M. Barr à plusieurs phénols deux ou trois fois nitrés. Dans les cinq exemples étudiés par ce chimiste les groupes nitro occupent seulement des places méta; or aucune substitution d'un groupe nitro par un groupe amido n'a été observée par lui quoique les phénolates d'ammonium fussent chauffés avec un grand excès d'ammoniaque à des températures qui ont varié de 160° à 210°.

Dans un travail de M. F. Schiff, sur quelques dérivés de l'orthodibromobenzène [3]), travail qui vient de paraître, ce chimiste fait mention de la préparation de deux dinitro-orthodibromobenzènes, en partant du mononitro-orthodibromobenzène 1. 2. 4. (AzO_2 sur 4). Comme par rapport au groupe nitro déjà présent la place para est occupée par un atome de brome, il est évident que le second groupe nitro peut occuper seulement soit une des deux places ortho, soit la place méta. Donc, quoiqu'il ne soit plus juste que „la faculté d'être substitué [4]) est caractéristique pour les dérivés orthodinitrés" (l. c. page 342), cependant les conclusions tirées

---

1) Berl. Ber. XXI, 3119.

2) Berl. Ber. XXI, 1541.

3) Monats. h. f. Chem. XI, 329.

4) M. Schiff parle (l. c. p. 342) de la réduction du groupe nitro sous l'influence de l'ammoniaque alcoolique; cependant il est bien évident qu'on a affaire à une substitution réelle, avec formation de nitrite d'ammonium.

Digitized by Google

par M. F. Schiff sur la conduite de ces deux corps par rapport à l'ammoniaque alcoolique sont incontestables parce que la position para de deux groupes nitro est exclue en vertu de l'origine des deux corps. L'un des deux laisse substituer un groupe amido à un des groupes nitro; celui-ci est donc orthodinitré; dans l'autre un des atomes de brome est remplacé par le groupe amido; c'est donc un dérivé métadinitré.

Laboratoire de la Marine néerlandaise.

Amsterdam, Octobre 1890.

Digitized by Google

Action de l'acide azotique sur l'éther méthenyltricarbonique.

PAR M.M. A. P. N. FRANCHIMONT et E. A. KLOBBIE.

Dans nos recherches antérieures nous avions réussi à obtenir, par l'action de l'acide azotique réel sur les éthers maloniques, des dérivés nitrés de ces éthers [1]). L'éther acétique ne réagissant pas dans ces conditions, l'un de nous attribuait la facile nitration des éthers maloniques à l'influence du second groupe carboxyle. D'autre part nous avions constaté que la carboxyméthyluréthane [2]) n'est pas attaquée par l'acide azotique, tandis que l'uréthane elle-même est décomposée et que ses dérivés monoalkyliques sont immédiatement nitrés.

Il y avait donc un certain intérêt à savoir comment l'acide azotique agirait sur le corps produit en introduisant dans l'éther malonique un troisième groupe carboxy-alkyle au lieu d'un atome d'hydrogène; c'est à dire sur l'éther de l'acide méthenyltricarbonique.

Ce corps qui a été décrit par M.M. CONRAD et GUTHZEIT [3]) fut préparé en faisant réagir le chloroformiate éthylique sur le malonate d'éthyle sodé. Distillé dans le vide il bouillait

---

1) Ce Rec. VIII. p. 283.
2) ibid. p. 294.
3) Ann. d. Chem. 214. S. 32.

Digitized by Google

de 149—150° sous une pression de 27 m.m. Son point de fusion était à 29°. Pour constater sa pureté, nous avons d'abord déterminé sa densité de vapeur, selon la méthode de M. Hofmann dans les vapeurs d'aniline.

0.0165 gr. occupaient à 178° et sous une pression corrigée de 42.5 m.m. un volume de 48.5 c.c.

Donc:	Trouvé.	Calculé.
	7.76	8.03

Ensuite nous l'avons chauffé avec de l'eau de baryte en excès; il se décompose alors avec production de carbonate de barium. En y ajoutant plus tard de l'acide sulfurique dilué et en recueillant le gaz dégagé dans un appareil à potasse, nous avons dosé l'acide carbonique, produit dans ces circonstances:

0.9834 gr. fournirent 0.1855 gr. CO_2.

Donc:	Trouvé.	Calculé pour 1 moléc. CO_2 sur 1 moléc. de l'éther.
	18.86 %	18.96 %

L'éther méthenyltricarbonique se dissout dans l'acide azotique réel sans dégagement de chaleur appréciable. Aucune trace de gaz ne se produit même en deux jours. En chauffant la solution il n'y a pas d'oxydation. Si on la verse dans l'eau il s'en sépare un liquide huileux, qui après avoir été séché a la composition du dérivé nitré

$$AzO_2 . C (CO_2C_2H_5)_3$$

ainsi qu'il résulte des analyses suivantes:

0.4677 gr. fournirent 21 c.c. d'Az à 17° et sous une pression corrigée de 760 m.m.

0.2706 „ „ 0.4310 gr. CO_2 et 0.1382 gr. H_2O.

Donc:	Trouvé.		Calculé.
	43.43	C	43.32
	5.67	H	5.41
	5.21	Az	5.05

Digitized by Google

Chauffé avec l'eau de baryte ce dérivé nitré se décompose en produisant trois molécules d'acide carbonique, qui fut dosé de la même façon qu'avec l'éther non nitré.

1.433 gr. fournirent 0.6741 gr. CO_2.

Donc:	Trouvé.	Calculé pour 3 moléc. CO_2.
	47.04 %	47.65 %

Nous avons encore fait un essai provisoire avec l'éther de l'acide acétylène tétracarbonique $\left|\begin{matrix} CH(CO_2C_2H_5)_2 \\ CH(CO_2C_2H_5)_2 \end{matrix}\right.$ qui donne beaucoup plus difficilement un dérivé nitré. Nous n'avons pas encore obtenu ce dérivé à l'état pur, il présente dans la purification des difficultés analogues à celles qu'a causé l'éther isosuccinique. Nous nous proposons de poursuivre plus tard cet examen.

Digitized by Google

223

Les acides méthane di- et trisulfonique avec l'acide azotique.

PAR M.M. A. P. N. FRANCHIMONT et E. A. KLOBBIE.

L'un de nous a démontré il y a quelque temps[1]) que l'acide sulfonacétique ne réagit pas avec l'acide azotique réel et que par conséquent il ne montre pas dans ces conditions l'analogie avec l'acide malonique, qu'on trouve dans d'autres réactions. Il en déduisait que les groupes SO_3H et CO_2H n'exercent pas la même influence.

Restait à savoir si l'acide méthane disulfonique (selon la nomenclature de M. BEILSTEIN), dont on connaît le dérivé nitré, pourrait fournir ce dérivé par l'action directe de l'acide azotique. De tout ce qu'on savait déjà sur les acides méthane di- et trisulfonique, on pouvait bien déduire avec quelque vraisemblance que l'acide azotique ne réagirait pas avec eux; mais nous avons cru que, pour en être complètement sur, il fallait le constater par des expériences.

Nous nous sommes contentés d'employer les sels de potassium au lieu des acides libres, qui sont très hygroscopiques, et si ces sels n'étaient pas attaqués nous n'avions pas besoin d'avoir recours aux éthers, comme dans le cas de l'acide malonique.

Le sel potassique de l'acide méthane disulfonique que

---

1) Ce Rec. VII. p. 29.

Digitized by Google

nous avons employé était pur, car un dosage de potassium fit trouver 30.85 % de ce métal au lieu de 30.95. En le traitant avec l'acide azotique réel, soit à la température ordinaire soit au bain-marie, aucune action ne put être observée. Le résidu, qui resta après l'évaporation, ne ressemblait point du tout au dérivé nitré, que nous avons préparé selon les indications de Krause, et auquel nous l'avons comparé. Il contenait exactement la quantité théorique de potassium qu'exige le disulfonate:

0.3000 gr. fournirent 0.2070 gr. de K_2SO_4.

Donc:	Trouvé.	Calculé pour $CH_2(SO_3K)_2$
	30,93 %	30.95 %

Pour compléter ces recherches nous avons préparé aussi le sel potassique de l'acide méthane trisulfonique (ou méthenyl-trisulfonique), comparable à l'acide méthenyltricarbonique, dont nous avons parlé dans la communication précédente. Ce sel contient une moléc. d'eau qu'il perd entre 140° et 180°. Le dosage de potassium dans le sel desséché fournit 31.27 % au lieu de 31.62.

Le sel desséché fut dissous dans l'acide azotique réel et cette solution évaporée au bain-marie. Le résidu fournit après recristallisation dans l'eau le trisulfonate à une moléc. d'eau.

0.2246 gr, perdirent à 180° 0.011 gr. d'eau.

Donc:	Trouvé.	Calculé.
	4.8 %	4.6 %

0.2136 gr. du sel desséché fournirent 0.1490 gr. K_2SO_4.

Donc:	Trouvé.		Calculé.
	31.26	K	31.62

Par ces expériences il est mis hors de doute que les acides méthane-di- et trisulfonique ne sont pas attaqués par l'acide azotique réel ni à la température ordinaire ni à celle de l'ébullition.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Sur la transformation des α-Dicétones en solution alcaline,

PAR M.M. S. HOOGEWERFF ET W. A. VAN DORP.

Nous avons déjà fixé l'attention à plusieurs reprises [1]) sur une transposition intramoléculaire, que subissent souvent les corps, qui contiennent un atome de chlore ou de brome, le groupe nitroso ou le groupe hydroxyle lié à l'azote. Par cette migration ces dérivés se convertissent en substances beaucoup plus stables.

Cette transposition moléculaire, qui tend à la formation de corps stables, s'accomplit, à ce qui nous semble, dans plusieurs cas, où l'on admet à présent une autre explication. Nous voulons démontrer dans cette note, que l'on peut se rendre compte, par une telle migration, d'une réaction, qui est caractéristique pour la plupart des α-dicétones, viz. la transformation de ces corps sous l'action des alcalis fixes en acides contenant outre le groupe carboxyle un groupe hydroxyle.

1) Ce Recueil VIII, p. 173, IX, p. 33.

Digitized by Google

Prenons pour exemple le benzile; en le traitant à chaud avec de la potasse caustique, on obtient le sel de potassium de l'acide benzilique:

$$C_6H_5—CO—CO—C_6H_5 + KHO = (C_6H_5)_2{=}\begin{matrix}\\ OH\end{matrix}\!\!>C—COOK.$$

On est en droit d'admettre que dans la première phase de cette réaction le benzile entre en dissolution en formant le dérivé

$$\begin{matrix} C_6H_5—C<^{OK}_{OH} \\ | \\ C_6H_5—C{=}O \end{matrix} \left(\text{ou } \begin{matrix} C_6H_5—C<^{OK}_{OK} \\ | \\ C_6H_5—C{=}O \end{matrix}\right).$$

Or un tel corps qui contient un groupe OH et un groupe OK liés au même atome de carbone est peu stable; dans la seconde phase les groupes OK et C_6H_5 qui sont liés à des atomes de carbone différents changent de place en formant le sel d'un acide très-stable en solution alcaline.

$$\begin{matrix} OH \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\begin{matrix} C—OK \\ | \\ O{=}C—C_6H_5 \end{matrix} \quad \text{devient} \quad \begin{matrix} OH \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\begin{matrix} C—C_6H_5 \\ | \\ O{=}C—OK \end{matrix}.$$

Comme autres exemples de la migration intramoléculaire d'α-dicétones sous l'action de la potasse nous nommons les suivantes:

la transformation du cuminile $\begin{matrix} C_3H_7 . C_6H_4—CO \\ | \\ C_3H_7 . C_6H_4—CO \end{matrix}$ en acide cuminilique $\begin{matrix} C_9H_{11} \\ C_9H_{11} \\ OH \end{matrix}\!\!>C—COOH$ [1]);

la transformation de l'acide benzileorthocarbonique $\begin{matrix} HOOC . C_6H_4 — CO \\ | \\ C_6H_5 — CO \end{matrix}$ en acide benzhydroldicarbonique $\begin{matrix} HOOC . C_6H_4 \\ C_6H_5 \\ OH \end{matrix}\!\!>C—COOH$ [2]);

---

1) Boesler, Ber. Deutschen Chem. Ges. **14**, p. 323.

2) Graebe et Juillard, Ber. Deutschen Chem. Ges. **21**, p. 2003.

Digitized by Google

la transformation de l'acide benzilediorthocarbonique

$$\begin{array}{l} HOOC.C_6H_4-CO \\ \qquad\qquad\quad | \\ HOOC.C_6H_4-CO \end{array}$$

en acide benzhydroltricarbonique

$$\begin{array}{l} HOOC.C_6H_4 \diagdown \\ HOOC.C_6H_4 - C - COOH \\ \qquad\quad OH \diagup \end{array}$$ [1];

la transformation de la phénanthrène-quinone $\begin{array}{l} C_6H_4-CO \\ | \qquad\quad | \\ C_6H_4-CO \end{array}$

en acide diphénylène-glycolique $\begin{array}{l} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{array} > C < \begin{array}{l} COOH \\ \\ OH \end{array}$ [2];

la transformation de la chryso-quinone $C_{16}H_{10} < \begin{array}{l} CO \\ | \\ CO \end{array}$ en acide

chryso-glycolique $C_{16}H_{10} = C < \begin{array}{l} COOH \\ OH \end{array}$ [3];

la transformation de la rétène-quinone $C_{16}H_{16} < \begin{array}{l} CO \\ | \\ CO \end{array}$ en acide

rétène-glycolique $(C_{16}H_{16}) = C < \begin{array}{l} COOH \\ OH \end{array}$ [4].

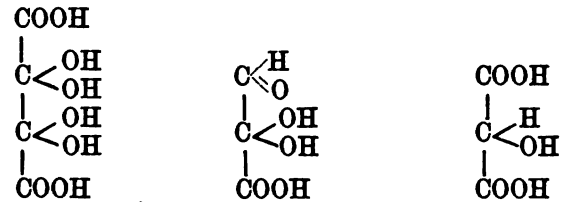
Remarquons qu'on a déjà eu recours à une transposition analogue pour l'explication d'une réaction semblable. Le sel de sodium de l'acide dioxytartrique se décompose sous l'influence de la chaleur en sel de sodium de l'acide tartronique et en acide carbonique. M. Kekulé [5]) observe, que dans ce procès l'acide dioxypyruvique qui se forme en premier lieu est changé en acide tartronique par une réaction intramoléculaire, où H et OH changent de place et que cette réaction est identique à celle, qui a eu lieu dans les expériences publiées par M. Grimaux [6]) sur la transformation de l'acide bibromopyruvique en acide tartronique sous l'action

---

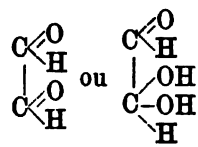
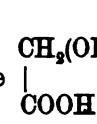
1) Graebe et Juillard, Liebig's Annalen der Chemie, **242**, p. 214.
2) Baeyer, Ber. Deutschen Chem. Ges. **10**, p. 125.
3) Bamberger et Kranzfeld, id. id. **18**, p. 1931.
4) Bamberger et Hooker, Liebig's Annalen der Chemie, **229**, p. 132.
5) Liebig's Annalen der Chemie, **221**, p. 238.
6) Bull. soc. chim. 1877, p. 440.

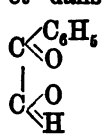
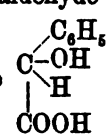
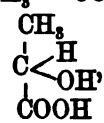
Digitized by Google

de la baryte caustique. M. Kekulé donne les formules suivantes :



Acide dioxytartrique. Acide dioxypyruvique. Acide tartronique.

On retrouve cette dernière réaction dans la transformation du glyoxal  ou en acide glycolique  [1])

et dans la transformation de l'aldéhyde benzoylformique  en acide formobenzoylique  [2]). La transformation de la dichloracétone $CH_3 - CO - CHCl_2$ sous l'action de l'eau en acide lactique  , découverte par Linnemann et Von Zotta [3]), appartient aussi à cette catégorie de réactions [4]).

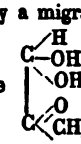
Il nous semble utile de rappeler ici, que la réaction dont nous venons de parler n'est pas générale pour les α-dicéto-

---

1) Debus. Ann. Chem. u. Pharm., **102**, p. 26.

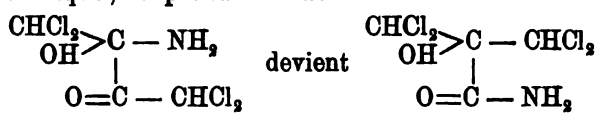
2) Engler et Woehrle, Ber. Deutschen Chem. Ges., **20**, p. 2201. Mueller et Von Pechmann, id. id. **22**, p. 2556.

3) Ann. Chem. u. Pharm., **159**, p. 247.

4) La réaction peut aussi avoir lieu de la sorte, qu'il y a migration moléculaire de OH et de CH_3 dans le produit intermédiaire  .

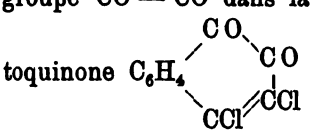
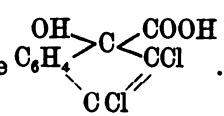
Digitized by Google

nes. Le diacétyle par exemple donne, par l'action de la potasse, un produit d'une nature tout à fait différente [1]). Les expériences de M. Levy [2]) ont cependant fait voir que ce corps, on plutôt son dérivé tétrachloré symétrique, peut se transformer d'une manière tout-à-fait analogue dans des conditions favorables. Par l'action de l'ammoniaque le diacétyle tétrachloré donne l'amide tétrachloroxyisobutyrique. Evidemment la dicétone tetrachlorée s'unit d'abord à une molécule d'ammoniaque; le produit formé:



par migration moléculaire.

Dans quelques α-dicétones dérivant de la benzine et de la naphtaline une réaction intéressante a lieu sous l'action des alcalis; elle doit être expliquée à notre avis de la même manière que les transformations, dont nous venons de parler. Dans cette réaction un noyau de six atomes de carbone se change en un autre qui n'en contient que cinq.

Dans la série de la naphtaline le procès en question a été étudié par M. Zincke, en partie avec le concours d'autres chimistes [3]). Il trouva, que ce procès peut être réalisé avec la plupart des dérivés naphtaliques qui contiennent le groupe CO — CO dans la position α-β. La dichloro-β-naphtoquinone  p. e. [4]) donne en solution alcaline l'acide dichloro-indène-oxycarbonique  . Cette

1) Von Pechmann, Ber. Deutschen Chem. Ges., **21**, p. 1411.

2) Liebig's Annalen der Chemie, **254**, p. 374.

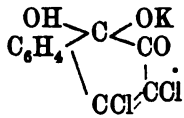
3) Zincke, Ber. Deutschen Chem. Ges. **19**, p. 2493; **20**, p. 2058; **21**, p. 491, 1027, 3378, 3540.

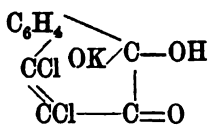
Zincke et Froelich, id. **20**, 1265, 2053, 2890.

Zincke et Gerland, id. **20**, p. 1510, 3216; **21**, p. 2379, 2396.

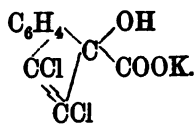
4) Zincke, Ber. Deutschen Chem. Ges. **21**, p. 2381.

Digitized by Google

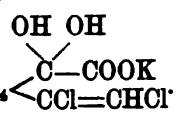
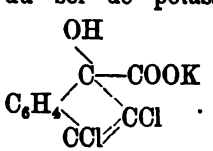
réaction se passe à notre avis de la manière suivante. La dichloronaphtoquinone se dissout d'abord dans la potasse à l'état de  . Mais cette substance est peu stable; la même migration intramoléculaire a lieu dans la solution alcaline qui s'accomplit dans le benzile dans les mêmes circonstances. Le groupe OK se joint au carbonyle, tandis que le groupe CCl uni à ce dernier va occuper la place de OK.



devient



Dans les conditions de l'expérience le sel formé est plus stable que le corps dont il dérive.

M. Zincke a donné une autre explication de la réaction qui nous occupe [1]). Selon lui la dichloronaphtoquinone s'adjoint deux molécules d'eau, on plutôt une molécule d'eau et une de potasse et se convertit en  . Ce sel perd de nouveau une molécule d'eau avec formation du sel de potassium de l'acide dichloro-indènecarbonique  . Notre explication de la réaction a, à ce qui nous semble, ce grand avantage, qu'elle permet de ranger dans une même catégorie toutes les transformations dont nous avons parlé dans les pages précédentes. Or cela n'est guère possible en adoptant les vues de M. Zincke [2]).

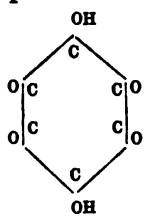
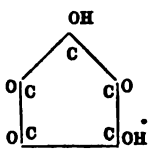
---

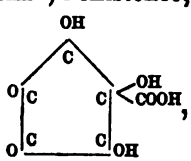
1) Ber. Deutschen Chem. Ges. 21, p. 2381.

2) M. Zincke, qui avait fixé l'attention sur l'analogie entre ces réactions dans ses premiers mémoires sur ce sujet, n'en parle plus après.

Digitized by Google

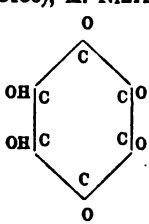
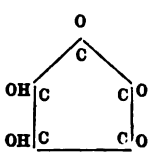
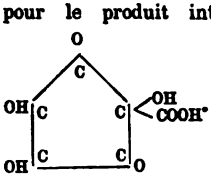
Celles-ci exigeraient p. e. dans la transformation du benzile en acide benzilique, que la dicétone se scinderait en C_6H_6 et en $C_6H_5 - C\begin{cases}OH\\OH\\COOH\end{cases}$, qui devraient s'unir de nouveau pour former l'acide $(C_6H_5)_2 = C<\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix}$.

Parmi les dérivés de la benzine on trouve plusieurs exemples de la même migration intramoléculaire. Nous fixons l'attention en premier lieu sur la transformation de l'acide rhodizonique  en acide croconique  .

Cette réaction a été étudiée à fond par M.M. Nietzki et Benckiser [1]). M. Nietzki [2]) admet avec M. Zincke [3]) l'existence, comme produit intermédiaire, de l'acide  ,

---

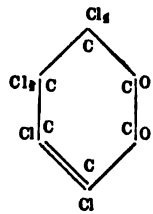
1) Ber. Deutschen Chem. Ges. **18**, p. 499, 1833. — **19**, p. 293, 772.

2) Ber. Deutschen Chem. Ges. **20**, p. 1617. Dans une note, qui vient de paraître (Ber. **23**, p. 3136), M. Nietzki donne aux acides rhodizonique et croconique les formules  et  . On a alors pour le produit intermédiaire mentionné dans le texte la formule  .

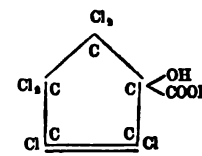
3) Ber. Deutschen Chem. Ges. **20**, p. 1265.

Digitized by Google

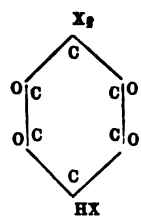
dont la formation est conforme à notre théorie [1]). Nous signalons ensuite les travaux de M.M. ZINCKE et KUESTER [2]), qui ont obtenu une hexachlorodicétotétrahydrobenzine



par l'action du chlore sur la pyrocatéchine et sur l'o-amidophénol. En dissolvant cette dicétone dans une lessive de soude elle donne l'acide



M. HANTSCH [3]) a fait connaître des transformations analogues. Il trouva que les acides chloranilique et bromanilique se combinent facilement avec de l'halogène et il obtint les dérivés



(X = Cl, Br.) qui, en solution alcaline, se transforment facilement en acides de la formule

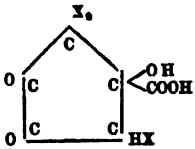
---

1) Dans les transformations, par l'action du permanganate de potassium en solution alcaline, du carbostyrile en isatine (FRIEDLAENDER et OSTERMAIER, Ber. Deutschen Chem. Ges. **14**, p. 1920) et du carbostyrile chloré en isatine chlorée (EINHORN et LAUCH, LIEBIG's Annalen der Chemie, **243**, p. 346) une transposition analogue aura peut-être lieu. On aura dans ce cas comme produits intermédiaires les corps $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO-CO\\ NH-CO\end{smallmatrix}$, $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\ NH\end{smallmatrix}>C<\begin{smallmatrix}OH\\ COOH\end{smallmatrix}$ et $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\ NH\end{smallmatrix}>C<\begin{smallmatrix}H\\ OH\end{smallmatrix}$.

2) Ber. Deutschen Chem. Ges. **21**, p. 2719. — **22**, p. 486.

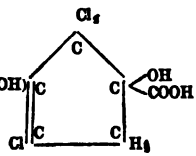
3) Ber. Deutschen Chem. Ges. **21**, p. 2421. — **22**, p. 2841.

Digitized by Google

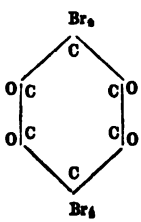


contenant le noyau pentaméthylénique.

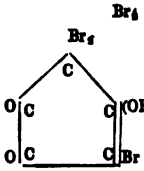
M. Hantsch [1]) trouva aussi qu'en solution alcaline le chlore convertit le phénol en un acide



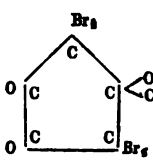
[2]). Comme les produits intermédiaires de cette réaction sont mal connus, il n'est guère possible de se rendre compte de la manière dont elle a lieu. Enfin M. Nef [3]) a publié un mémoire, dans lequel il décrit la transformation du tétrabromotétracétohexaméthylène



en tribrom-oxydicétopentaméthylène



. Le dérivé tétrachloré correspondant est décomposé d'une manière analogue. L'acide



, dont il admet l'existence intermédiaire,

---

1) Ber. Deutschen Chem. Ges. **20**, p. 2780. — **22**, p. 1238.

2) M. Hantsch a fait l'observation intéressante, que par l'action du brome cet acide régénère le noyau phénylique (Ber. Deutschen Chem. Ges. **22**, p. 2327).

3) Journ. fuer prakt. Chemie N. F. **42**, p. 161.

Digitized by Google

ne put être isolé. Les résultats de M. Nef ne s'accordent pas en tous points avec ceux de M. Hantsch.

Nous tenons à ajouter encore la remarque suivante. On pourrait se figurer que quelques-unes des transformations citées soient intermoléculaires. Mais comme cela est impossible pour les autres cas, que nous venons d'énumérer, on est en droit d'admettre que toutes ces réactions s'accomplissent par migration intramoléculaire.

Il y a encore plusieurs réactions plus ou moins générales qui doivent être expliquées, à notre avis, d'une manière analogue, telles que la transformation des α-glycols sous l'action d'agents déshydratants. La pinacone $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ OH \end{matrix}\!\!>\!\begin{matrix} C - OH \\ | \\ C - CH_3 \end{matrix}$ p. e. se convertit d'abord en $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ OH \end{matrix}\!\!>\!\begin{matrix} C - CH_3 \\ | \\ C - OH \end{matrix}$ par migration intramoléculaire; ce dernier corps en perdant une molécule d'eau donne la pinacoline $(CH_3)_3C - CO - CH_3$. Nous n'insistons pas à présent sur ces transpositions qui se trouvent en dehors du cadre de cette note; nous voulons seulement fixer encore en quelques mots l'attention sur les migrations moléculaires qui s'accomplissent parmi les dérivés cyanogénés.

Plusieurs éthers sulfocyaniques se transforment facilement en éthers isosulfocyaniques:

$$\begin{matrix} Az \\ ||| \\ C - S - C_3H_5 \end{matrix} \quad \text{p. e. donne} \quad \begin{matrix} Az - C_3H_5 \\ \| \\ C = S \end{matrix} .$$

Or le premier terme de la série, l'acide sulfocyanique, n'existe que sous une forme et peut être compté parmi les

Digitized by Google

corps tautomères [1]). Parmi les dérivés oxygénés du cyanogène on trouve des exemples analogues. On serait disposé à en déduire que les phénomènes de la tautomérie et les transpositions dont nous traitons dans cette note sont engendrés par les mêmes causes.

Les conclusions auxquelles nos déductions nous semblent conduire sont les mêmes que celles, qui ont déjà été indiquées en quelques mots dans un mémoire précédent [2]). Elles sont les suivantes. On admet avec raison que dans une molécule des forces d'attraction existent entre les atomes ou les groupements d'atomes qui, d'après nos formules actuelles, ne sont reliés que par l'intermédiaire d'autres atomes. Les considérations précédentes prouvent que pour les atomes ou les groupements d'atomes non liés directement, l'action des résultantes de ces forces peut aboutir à une transposition moléculaire dans nombre de réactions, que l'on expliquait jusqu'à présent d'une autre manière. Prenons pour exemple le benzile qui, en se dissolvant dans la potasse caustique se convertit d'abord en $\begin{array}{l} \overset{OH}{C_6H_5}\!>\!C - OK \\ \qquad\qquad\;\; | \\ \qquad\quad O{=}C - C_6H_5 \end{array}$.

L'attraction qu'exerce sur OK $\overset{OH}{C_6H_5}\!>\!C{=}$ ne peut pas être grande. Nous savons par expérience que le groupement $C\!<\!\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$ est peu stable et $C\!<\!\begin{matrix}OH\\OK\end{matrix}$ le sera de même. D'un autre côté OK subit les forces attractives du reste de la molécule. L'attraction de CO, qui tend à former le groupe stable COOK est si grande que, jointe à l'attraction de $\overset{OH}{C_6H_5}\!>\!C{=}$ sur C_6H_5 elle suffit pour rompre l'équilibre et pour engendrer une migration moléculaire dont résulte l'acide benzili-

1) Klason, Journ. fuer prakt. Chemie N. F., 36, p. 57.
2) Ce Recueil, VIII, p. 176.

Digitized by Google

que. Nous tenons à ajouter encore la remarque suivante. Sous l'action des forces qui transforment

$$\begin{array}{l} \quad\;\; OH \\ C_6H_5 > C - OK \\ \qquad\quad | \\ \quad O = C - C_6H_5 \\ \qquad\quad I \end{array}$$

les groupes OK et C_6H_5, qui finissent par se détacher des atomes de carbone auxquels ils étaient liés, tendent à s'approcher d'abord l'un de l'autre le plus possible. Il s'ensuit que la formule I donne une représentation de la structure de la molécule du benzile dissous en tant que ces groupes OK et C_6H_5 s'approchent le plus possible [1]).

Nous ajoutons encore en terminant, que M. Volhard [2]) a

---

1) La même remarque s'applique peut-être aux benzaldoximes. Si conformément à l'opinion de MM. Hantsch et Werner (Ber. Deutschen Chem. Ges., **23**, p. 11 et 1243) l'isomérie de ces oximes ne saurait être expliquée par des différences dans la structure, il y a lieu, en adoptant leurs formules, de donner à la modification β la configuration $\begin{array}{l} \quad\;\; N - (OH) \\ \quad\;\; \| \\ C_6H_5 - C - H \end{array}$, qui explique sa transformation en $\begin{array}{l} \quad\;\; NH \\ \quad\;\; \| \\ C_6H_5 - C - (OH) \end{array}$ et en $C_6H_5 - CO - NH_2$. Nous voulons indiquer par cette formule pour la β-benzaldoxime que dans cette substance le groupe OH et l'atome H qui sont écrits l'un sous l'autre s'approchent le plus possible. Pour l'α-benzaldoxime on a alors la formule $\begin{array}{l} \quad\;\; N - (OH) \\ \quad\;\; \| \\ H - C - C_6H_5 \end{array}$ qui a une signification analogue.

MM. Graebe et Guillard (Ber. Deutschen Chem. Ges, **21**, p. 2003) ont obtenu l'acide benzileorthocarbonique en deux modifications qui suivant MM. Auwers et Meijer (ib. **23**, p. 2079) et M. Graebe (ib. **23**, p. 1344) représentent probablement des isoméries stéréochimiques. Ils donnent les formules:

$$\begin{array}{l} \quad\;\; C_6H_5 - C{=}O \\ \qquad\qquad\quad | \\ HOOC - C_6H_4 - C{=}O \\ \qquad\quad \text{I.} \end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{l} C_6H_5 - C{=}O \\ \qquad\quad | \\ \quad O{=}C - C_6H_4 - COOH \\ \qquad\qquad\quad \text{II.} \end{array}.$$

En adoptant leurs idées on devra donner la formule II à celui des deux acides qui se transforme le plus facilement en solution alcaline en acide benzhydroldicarbonique (voir p. 226).

2) Liebig's Annalen der Chemie, **253**, p. 238.

Digitized by Google

donné pour la transformation des aldéhydes sous l'action des alcalis, p. e. pour la transformation de la benzaldéhyde en alcool benzylique et en acide benzoïque, une interprétation qui s'accorde avec celle que nous avons exposée dans cette note. Il y aurait seulement cette différence que, tandis que la transposition des α-dicétones serait intramoléculaire, elle devient intermoléculaire pour les aldéhydes.

$$C_6H_5 - C\begin{matrix}/H\\-OH\\\backslash OH\end{matrix} + C_6H_5 - C\begin{matrix}/OH\\-OH\\\backslash H\end{matrix} =$$

$$= C_6H_5 - C\begin{matrix}/OH\\-OH\\\backslash OH\end{matrix} + C_6H_5 - C\begin{matrix}/H\\-OH.\\\backslash H\end{matrix}$$

Delft,
Amsterdam, Octobre 1890.

Digitized by Google

Sur la transformation du disodium-tartrate d'éthyle sous l'influence du chlorure d'éthyle,

PAR M. E. MULDER.

Il s'agissait de savoir, comment il se fait, que les mono- et di-sodium-tartrate d'éthyle ne semblent pas former avec le chlorure d'éthyle du mono- et di-éthyle-tartrate d'éthyle, réaction qui n'aurait rien de surprenant. C'est surtout le cas avec le disodium-tartrate d'éthyle constitué symétriquement, ce qui rend généralement les molécules plus stables (favorables à la dite réaction), ce qui n'était cependant pas ainsi pour le monosodium-tartrate d'éthyle:

disodium-tartrate d'éthyle

$$C_2H_5O - CO - \underset{\underset{ONa}{|}}{CH} - \underset{\underset{ONa}{|}}{CH} . CO - OC_2H_5$$

monosodium-tartrate d'éthyle

$$C_2H_5O - CO - \underset{\underset{ONa}{|}}{CH} - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - CO - OC_2H_5$$

Aussi le monosodium-tartrate d'éthyle contient une fois le reste hydroxyle OH, et de là une stabilité relativement moins grande (déjà observée ultérieurement) [1]), ce qui res-

---

1) Voir Ce Recueil T. 8, p. 361.

Digitized by Google

sort du reste avec assez d'évidence de la quantité de combinaisons dérivées de l'acide tartrique (et de quelques uns de ses sels), formées par suite d'oxydation et de réduction sous l'influence des restes d'hydroxyles de cet acide (pourtant en élevant la température). C'est pourquoi on partait du disodium-tartrate d'éthyle (de même en vue de la synthèse d'érythrite), et encore de ce tartrate privé, autant que possible, d'alcool, afin de donner à la molécule une stabilité aussi grande qu'il est possible de la réaliser, favorisant ainsi la dite réaction, savoir la formation de diéthyle-tartrate d'éthyle. Même en chauffant, cette réaction ne semble pas avoir lieu (voir plus tard); on ne voit point se former du chlorure de sodium, mais au contraire, la masse se colore de plus en plus. C'est surtout le cas (de même avec le monosodium-tartrate d'éthyle) en présence de l'alcool, la solution commençant à prendre une couleur jaune, puis jaune-rouge, rouge-brun et ensuite brun (de même sans alcool). Les mono- et di-potassium-tartrate d'éthyle laissent se former encore plus facilement des produits colorés en chauffant avec du chlorure d'éthyle, surtout en présence de l'alcool, et alors même à la température ordinaire. C'est aussi le cas pour les mono- et di-sodium-tartrate d'éthyle, quoiqu'à un degré moins fort (toujours en opérant dans des tubes scellés après). En conservant toutes ces combinaisons à la température ordinaire en présence d'alcool sans addition de chlorure d'éthyle, il y a aussi à la longue formation de produits colorés, et de même plus vite avec les combinaisons de potassium. Avec du disodium-tartrate d'éthyle surtout en présence de l'alcool (sans et avec chlorure d'éthyle) il peut se former une masse d'une couleur jaune clair, quelquefois gélatineuse, et encore davantage en partant d'une quantité d'éthylate de sodium et d'ester de 3 Na sur 1 mol. de tartrate d'éthyle. L'alcool, on le voit, est à éliminer autant que possible. Dans ce qui suit, on donnera les expériences dans l'ordre suivant lequel elles ont été faites, à commencer par quelques propriétés du disodium-

Digitized by Google

tartrate d'éthyle étudiées dans le but de connaître ce corps encore davantage dans sa stabilité, celui-ci prenant dans les recherches suivantes la première place.

Le disodium-tartrate d'éthyle à une température élevée. On avait déjà chauffé ce tartrate à environ 62° afin de le débarasser d'une manière assez décisive de l'alcool, et ce produit donne avec l'alcool pur une masse gélatineuse qui se dissout dans du chlorure d'éthyle, et se comporte en un mot comme le fait le tartrate non-chauffé, et privé d'alcool. On donne pourtant encore deux expériences pour cette température et d'autres faites à des températures plus élevées. Le but de ces recherches était aussi de s'assurer, si cela pourrait aboutir à une méthode pratique pour la transformation du disodium-tartrate d'éthyle en une quinone. Les expériences donnaient les résultats que voici :

	Quantité de sodium employé pour le disodium-tartrate d'éthyle:	tartrate d'éthyle employé:	alcool pur employé:	tempér. et temps:	poids de produit final:
I.	0,29 gr.	1,314 gr.	6 gr.	61°—62° pendant 3 heures.	1,5745 gr. teinte très légère en jaune.
II.	0,29 „	1,3175 „	6 „	60° pendant 3 heures.	1,512 „ très peu coloré.
III.	0,29 „	1,3175 „	6 „	100° pendant 3 heures.	1,3965 „ coloré en jaune clair.
IV.	0,29 „	1,317 „	6 „	121° pendant 3 heures.	1,295 „ couleur jaune brune.
		même produit		142° pendant 3 heures.	1,156 „ couleur brune; développement notable de gaz.
		„ „		160° pendant 3 heures.	1,121 „ couleur brune.

Digitized by Google

Pour la formation de disodium-tartrate d'éthyle la théorie exige sur 0,29 gr. de sodium une quantité de 1,315 gr. du tartrate d'éthyle, et 1,575 gr. comme produit final. Le produit de disodium-tartrate d'éthyle chauffé à environ 160° présentait un intéret spécial, parce qu'il pourrait se former une quantité relativement grande d'une quinone. La masse est très soluble dans de l'eau avec une teinte rouge-brun (ayant une réaction alcaline), et changeant en jaune par l'addition d'acide chlorhydrique. La solution aqueuse donne avec du chlorure ferrique une coloration en rouge-cerise, de même en rendant la solution un peu acide par l'acide chlorhydrique.

La solution aqueuse se précipite par l'alcool en formant un dépot liquide coloré en rouge-brun; en précipitant fractionnairement il se dépose à la fin une petite quantité d'une combinaison solide et incolore. Le précipité coloré redissous dans l'eau et précipité de nouveau par l'alcool, donne un dépôt liquide avec une teinte légèrement changée en orange. Ce précipité dissous dans l'eau a une réaction alcaline, et prend une couleur jaune par addition d'acide chlorhydrique en laissent échapper un gaz. La solution aqueuse placée sous un exsiccateur donne un produit visqueux et coloré; dissous dans l'eau elle produit encore la dite réaction avec le chlorure ferrique.

Le produit chauffé à 100° est beaucoup moins soluble dans du chlorure d'éthyle que ne l'est le disodium-tartrate d'éthyle chauffé à environ 60°. La masse a une teinte d'un jaune clair. Elle se dissout aisément dans l'eau; l'alcool en précipite un corps liquide, ne tardant pas à cristalliser (le tartrate de disodium se comporte de la même façon). En partant de 0,29 gr. de sodium, il se formait 0,911 gr. de ce composé cristallin, identifié avec le tartrate neutre de sodium (p. e. par la réaction avec le chlorure de calcium). Le liquide filtré donne avec le chlorure ferrique une coloration rouge-cerise, et ne produit plus de dépôt notable, lorsqu'il a été placé sous un exsiccateur, avec l'alcool.

Digitized by Google

On ne saurait dire à présent, d'où il résulte, que le dit produit se dissout si peu dans le chlorure d'éthyle, et pourtant il doit être pour la plus grande partie du disodium-tartrate d'éthyle, dont se dérive le tartrate neutre de sodium. En contact même pendant quelques semaines avec le chlorure d'éthyle (comme toujours dans un tube scellé), et en secouant de temps en temps, relativement peu de ce corps s'était dissous.

Ajoutons encore, qu'en chauffant le disodium-tartrate d'éthyle assez longtemps à environ 60°, soit 8 heures, le produit, d'un jaune léger, donne en solution aqueuse avec le chlorure ferrique la réaction d'une manière bien prononcée, sans pourtant avoir perdn notablement en poids, et présentant quelquefois un petit surplus de ce qu'exige la théorie (partant p. e. de 0,29 gr. de sodium).

La formation d'une quinone pouvant être favorisée, par la présence d'éthylate de sodium, on partait de la moitié du tartrate d'éthyle sur la même quantité de sodium (et d'alcool pur), par conséquent on avait la relation exprimée par 4 Na sur 1 mol. du tartrate. Les opérations furent d'ailleurs les mêmes que pour la préparation du disodium-tartrate d'éthyle (donc on chauffa aussi à 62° pendant 3 heures dans le vide d'hydrogène). Il s'est formé une masse sensiblement colorée en jaune clair; en chauffant davantage à 100° (pendant 3 heures) la couleur augmentait en intensité. Le produit se dissout facilement dans 5 c.c. d'eau (partant de 0,29 gr. de sodium); quand on y ajoute de l'alcool il se forme un dépôt liquide, qui ne cristallise pas. Décanté et dissous de nouveau dans l'eau, l'alcool y produit encore un précipité liquide, ne cristallisant non plus. Tant ce produit liquide (en dissolution aqueuse) que le liquide mère donnent avec le chlorure ferrique la coloration rouge-cerise.

Mais plutôt que de suivre ce chemin et d'autres analogues, on avait plus de confiance dans le chlorure d'éthyle, surtout quand à se procurer une quinone, résultant d'une réaction primaire (du disodium-tartrate d'éthyle), donc

Digitized by Google

une quinone aussi compliquée que possible dans les circonstances données; une quinone, qui pourrait jouer un rôle dans la synthèse d'inosite ordinaire (ou d'un isomère géométrique), et étant intéressante sous plus d'un rapport.

La transformation du disodium-tartrate d'éthyle, par le chlorure d'éthyle. On tenait, au premier abord, le disodium-tartrate d'éthyle pour insoluble dans le chlorure d'éthyle, mais en se laissant guider par des considérations tant soit peu théoriques, ce tartrate fut agité très longtemps avec le chlorure d'éthyle (dans un tube scellé), et une quantité très restreînte fut dissoute. En secouant davantage, il s'en dissolva encore plus. Mais enfin on trouva, que c'est le temps qui en est le moteur principal, et on n'a qu'à laisser séjourner les deux corps en question (toujours dans un tube scellé), et le tartrate se dissout en quantité relativement grande, soit 1,5 gr. du tartrate dans 4 gr. de chlorure (ce n'est point du tout encore le maximum, voir plus loin) mais qui exigent quelques jours. Les considérations théoriques servant de guide avaient pour base de se figurer, que la tendance chimique que le chlorure d'éthyle doit bien exercer sur le disodium-tartrate d'éthyle (les restes de sodium étant dans la partie alcoolique de la molécule) ne se manifestant pas sous la forme d'une réaction ayant pour résultat la formation de chlorure de sodium (et celle de diéthyle-tartrate d'éthyle), pourrait bien se traduire de la manière en dissolvant le corps, propriété ayant plus ou moins un caractère chimique ou physico-chimique, et annonçant une certaine (soit disante) attraction.

Quand le disodium-tartrate d'éthyle contient un peu d'alcool (pourtant moins que correspondant avec une relation équimoléculaire), il se dissout beaucoup plus facilement dans le chlorure d'éthyle. Ce tartrate (en quantité relativement grande) chauffé longtemps (soit cinq heures) à une température d'environ 60° (supposé toujours dans le vide partiel d'hydrogène), ne changeait pas d'une façon notable

Digitized by Google

dans quelques jours tout en étant en contact avec ce chlorure, et on l'estimait déjà insoluble dans ce réactif, lorsqu'on trouva un jour toute la masse dissoute. Etant supposé, que la présence d'un peu d'alcool favorise la solubilité du disodium-tartrate d'éthyle il se peut, qu'une fois la réaction étant commencée l'alcool formé par suite de la kétonification, active de plus en plus la réaction.

Remarquons encore, que la pression, en préparant le disodium-tartrate d'éthyle, doit être minime (en moyenne 10 m.m. et moins), autrement il se pourrait que la masse, au lieu de rester gélatineuse au début, avant de devenir solide, se liquéfie en formant en même temps un dépôt d'un corps coloré en jaune; bref, la réaction semble suivre dans ces circonstances une autre direction. C'est ce qui peut se présenter surtout, quand on travaille avec une quantité relativement grande de matière (soit en partant de $0,29 \times \times 9 = 2,61$ gr. de sodium), circonstances dans lesquelles l'alcool aussi est éliminé, surtout quelque fois (la matière formant une masse consistante), plus difficilement.

Comme on verra plus loin, la plus grande partie du disodium-tartrate d'éthyle se transforme sous l'influence du chlorure d'éthyle, une partie seulement semble rester intact. Se serait-il formé un système d'équilibre? On discutera ce point plus tard. Mentionnons pour le moment quelques faits, quant à la manière dont se forme la solution et quelques unes de ses propriétés et du produit après évaporation du chlorure d'éthyle.

Avant que le disodium-tartrate d'éthyle soit dissous, il se forme une masse gélatineuse, qui remplit une grande partie du tube, partant de la dite proportion de ce tartrate et du chlorure d'éthyle. Mais pour bien pouvoir observer ceci, il faut partir d'une quantité absolue relativement grande de ces deux corps, car la masse gélatineuse une fois formée, se dissout très facilement.

La solution commence par être très peu colorée en jaune, mais cette couleur augmente un peu en intensité avec le

Digitized by Google

temps. En laissant s'évaporer le chlorure d'éthyle en excès (voir plus loin) sous un exsiccateur, il se présente d'abord une masse visqueuse colorée en jaune, qui finit par se transformer en un produit gommeux et dans le vide partiel en une masse vitreuse facile à diviser, colorée en jaune léger. De même ce produit est hygroscopique comme c'est le cas pour le disodium-tartrate d'éthyle, mais placé à l'air humide il ne se forme pas de corps cristallin (tartrate neutre de disodium) d'une quantité notable, et seulement une masse gélatineuse, qui ne se liquéfie pas.

I. Le disodium-tartrate d'éthyle fut préparé d'après la méthode décrite [1]), savoir 0,29 gr. de sodium dissous dans 6 gr. d'alcool pur et 1,3165 gr. de tartrate d'éthyle (il fut chauffé à la fin des opérations à environ 62° pendant trois heures dans le vide partiel d'hydrogène), produisant 1,586 gr. de disodium-tartrrte d'éthyle (privé d'alcool), la théorie exige 1,575 gr.. Cette quantite fut dissonte dans 3,901 gr. de chlorure d'éthyle, purifié avec beaucoup de soin (de même dans les expériences qui vont suivre), dans un tube, scellé après. Le chlorure d'éthyle s'étant évaporé, il restait 1,7565 gr. de matière, après avoir fait le vide partiel d'hydrogène (et rempli le tube avec l'hydrogène, comme à l'ordinaire), il était réduit à 1,742 gr.. Il y a par conséquent une augmentation de poids de 1,742 — 1,586 = 0,156 gr.. Ce produit fut dissons dans 10 c.c. d'eau, la masse vitreuse commençant à se gélatiner. La solution est à peine colorée en jaune, et contient en suspension des gouttelettes d'un corps, que l'on nommera provisoirement corps B. On donnait à la solution, fortement alcaline, du temps pour la saponification, et l'on précipitait ensuite avec de l'alcool. La formation d'un dépôt liquide ne se faisait pas attendre (pourtant le corps B s'était dissous par l'alcool), qui bientôt se prenait en masse cristalline, précisément comme c'est généralement le cas en précipitant une solution aqueuse de tartrate neutre de sodium par

1) Voir Ce Recueil 8, p. 374.

Digitized by Google

l'alcool. La quantité était environ celle de 0,33 gr.; 1,575 gr. de disodium-tartrate d'éthyle exige 1,222 gr. de tartrate neutre de sodium en faisant abstraction de l'eau de cristallisation, qui fut éliminée); voir II.

Le liquide mère donnait avec le chlorure ferrique une coloration rouge-cerise, étant détruite autant par un excès d'alcali que par celui d'acide chlorhydrique.

II. L'expérience fut répétée avec 0,29 gr. de sodium, 6 gr. d'alcool pur et 1,316 gr. de tartrate d'éthyle; le disodium-tartrate d'éthyle dissous dans 4 gr. de chlorure d'éthyle, et le produit final après évaporation du chlorure traité avec 5 c.c. d'eau (par conséquent avec la moitié de celle dans I), ce qui exige quelques heures (le but était d'accélérer la saponification, la concentration étant plus grande). Il se présentait encore une petite quantité du corps B. De l'alcool fut ajouté; on laissa séjourner la masse, jusqu'à ce que le liquide ne fût plus troublé d'une manière sensible par l'alcool, et dosait la quantité de tartrate neutre de sodium, qui était de 0,428 gr. (identifié aussi par la réaction avec le chlorure de calcium), dérivé du disodium-tartrate d'éthyle, resté intact sous l'influence du chlorure d'éthyle.

Le liquide mère donnait encore la même réaction avec le chlorure ferrique. Placé sous un exsiccateur il restait 1,117 gr.; traité avec de l'alcool 0,278 gr. restait comme insoluble, le liquide mère donnait à son tour 0,741 gr. d'une matière vitreuse, colorée en jaune léger, soluble dans l'eau avec une réaction un peu alcaline et se colorant avec le chlorure ferrique en rouge-cerise. Nommons en attendant ce produit, corps A (voir plus loin).

III. La relation des matières primaires était sensiblement la même. Le produit de 1,563 gr. de disodium-tartrate d'éthyle fut dissous dans 4 gr. de chlorure d'éthyle, donnant après l'évaporation du chlorure 1,745 gr., mis à la trompe à mercure réduit à 1,73 gr., offrant par conséquent une augmentation de 1,73 — 1,563 = 0,167 gr.. Dissous dans l'eau et ayant séjourné deux jours, la solution fnt précipitée par

Digitized by Google

l'alcool, donnant 0,475 gr. de tartrate de sodium (identifié par le chlorure de calcium, etc.). La neutre liqueur mère fut placée sous un exsiccateur, et la masse restante traitée avec l'alcool, filtrée, et le liquide filtré placé sous un exsiccateur, donnant 0,645 gr. du corps A (encore à purifier, voir plus loin).

IV. Partant d'environ de la même relation des matières primaires, 1,58 gr. de disodium-tartrate d'éthyle produisait après avoir été traité avec le chlorure d'éthyle 1,809 gr..

Dans trois expériences on a par conséquent trouvé:

	sodium employé:	disodium-tartrate d'éthyle formé:	produit après traitement avec le chlorure d'éthyle:	différence:
I.	0,29 gr.	1,586 gr.	1,742 gr.	0,156 gr.
III.	—	1,563 „	1,73 „	0,167 „
IV.	—	1,58 „	1,809 „	0,229 „

Chauffé avec de la chaux, le produit se fait connaître comme contenant du chlore. En travaillant de la manière décrite, ce produit est un mélange, comme on verra plus loin, de disodium-tartrate d'éthyle, de la combinaison formée, de chlorure d'éthyle et probablement aussi d'alcool. On a trouvé plus tard, qu'en laissant séjourner la solution de chlorure d'éthyle assez longtemps, il se forme un dépôt, et que dans ces circonstances la solution ne semble plus contenir de disodium-tartrate d'éthyle, absent par conséquent alors dans le produit après évaporation du chlorure d'éthyle en excès.

Partant de la solution qui n'avait pas séjourné, on pourrait, en dosant le tartrate neutre de sodium formé sous l'influence d'eau, calculer la quantité de disodium-tartrate d'éthyle resté intact, et conclure de l'augmentation primitive en poids à la quantité de chlorure d'éthyle fixée par la combinaison formée ou mieux encore en dosant la teneur en chlore. Mais le dosage de tartrate neutre de sodium laisse à désirer, aussi le chlorure d'éthyle se combine probablement tant avec le disodium-tartrate d'éthyle qu'avec la combinaison formée, pour ne pas mentionner l'alcool (voir plus tard). Il faut par conséquent travailler avec un produit exempt de

Digitized by Google

disodium-tartrate d'éthyle, en laissant séjourner la solution assez longtemps jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de dépôt.

Ajoutons encore, que 1,575 gr. de disodium-tartrate d'éthyle exigerait une augmentation en poids de 0,365 gr., en partant d'une relation équimoléculaire avec le chlorure d'éthyle (M étant 249,44 et 64,31), mais probablement une élimination d'alcool (voir plus tard), qui s'évapore, a lieu.

Pour faire connaître plus succinctement l'influence transformatrice du chlorure d'éthyle sur le disodium-tartrate d'éthyle, on a fait une expérience de contrôle, en décomposant de ce tartrate par de l'eau, sans intervention du chlorure. On prit la quantité de disodium-tartrate d'éthyle résultant de 0,29 gr. de sodium, soit 1,575 gr. de ce tartrate, on le dissolvait dans 5 c.c. d'eau, et le précipitait par de l'alcool, la solution ayant séjourné d'abord quelque temps. Après filtration, le liquide mère donnait encore une petite quantité de tartrate neutre de sodium, après avoir été placé quelque temps sous un exsiccateur. On trouva 0,952 gr. de tartrate neutre de sodium au lieu de 1,222 gr. comme l'exige la théorie, offrant par conséquent un déficit de 1,222 — — 0,952 = 0,27 gr.. Ajoutons cependant, que le disodium-tartrate d'éthyle était chauffé à environ 62° pendant trois heures, ce qui provoque déjà un peu de transformation.

Le disodium-tartrate d'éthyle envers le chlorure d'éthyle en chauffant. A environ 50° la solution (dans un tube scellé) chauffée pendant 1 heure, ne changeait pas de couleur d'une manière sensible; après 3 heures la couleur avait augmenté un peu en intensité et davantage après 24 heures. Après un échauffement total de 72 heures environ, la couleur était d'une teinte jaune-rouge, et il s'était formé un peu de dépôt. On avait pris 1,5 gr. de disodium-tartrate d'éthyle sur 4 gr. de chlorure d'éthyle.

Suite de l'étude des corps A et B. Les produits de II et III, savoir 0,741 et 0,645 gr., furent dissous dans de l'alcool abs. ordinaire, la solution filtrée d'un peu de dépôt, et le liquide filtré placé sous un exsiccateur. Le

Digitized by Google

corps A restant fut alors dissous dans une petite quantité d'eau, et filtré d'un peu du corps B (voir plus haut). Le liquidc filtré fut placé sous un exsiccateur et la masse restante traitée ensuite avec une petite quantité d'alcool (et filtré d'un peu d'un produit cristallin). Après évaporation il restait 0,665 gr. du corps A, plus ou moins purifié. Ce produit est déliquescent à l'air humide, déposant en même temps un peu d'une matière cristalline à savoir du tartrate neutre de sodium, de sorte que ce produit n'est pas encore chimiquement pur. Il est insoluble dans le chlorure d'éthyle et de même dans l'éther abs.. La solution aqueuse peut être chauffée au point d'ébullîtion et après refroidissement donner encore la réaction avec du perchlorure de fer.

Avec l'acide chlorhydrique dilué ce produit (corps A) fait déposer d'une substance huileuse, ainsi du corps B (voir plus haut).

Quand le produit primitif contient, outre la quinone, du disodium-tartrate d'éthyle, des quantités de réactions pourraient avoir lieu avec de l'eau, aussi par la présence du chlorure d'éthyle. Il serait prématuré de vouloir développer ces réactions. Mais on comprend, que le corps A sera un dérivé sodique de la quinone (?) en sa forme primitive, et que le Corps B sera l'éther éthylique de la quinone (soit acide, soit neutre) ou la quinone (?) libre.

Afin d'avoir l'éther éthylique de la combinaison formée, on prenait 1,58 gr. de disodium-tartrate d'éthyle, on le dissolvait dans 4 gr. de chlorure d'éthyle et il restait (après le vide partiel d'hydrogène) 1,809 gr. (voir p. 247), qui fut traité par de l'acide chlorhydrique dilué. Le corps B ne se fit pas attendre, et la solution se colorait aussi par du chlorure ferrique (le corps B est un peu soluble dans l'eau, voir plus bas). Placé sous un exsiccateur il restait 1,871 gr., qui traité avec l'alcool donnait un résidu de 0,85 gr., la solution alcoolique (donnant la réaction ferrique) produisait après évaporation comme résidu 0,963 gr. d'un corps sirupeux (on avait ajouté de l'eau à la solution alcoolique afin de

Digitized by Google

prévenir l'éthérification d'acide tartrique peut-être présent), qui fut traité avec de l'éther abs., et donnait le même produit visqueux après évaporation de l'éther. Avec un peu d'eau il se forme un liquide huileux, ainsi du corps B, relativement peu soluble dans l'eau. Ce corps huileux sera donc par conséquent le dit produit visqueux additionné d'eau. Ils possèdent tous deux une couleur d'un jaune très léger, devenant plus intense par l'addition d'alcali. Dissoute dans l'eau et traitée avec de l'éther, la solution cède la substance à l'éther, on peut s'en convaincre p. e. par la réaction ferrique (toutefois en ajoutant de l'alcool à la solution éthérée).

En partant du corps A, en le dissolvant dans de l'eau, et en traitant cette solution avec de la soude (en chauffant sur le bain-marie jusqu'à réaction alcaline persistante), en rendant la solution acide par de l'acide sulfurique dilué, et en traitant ensuite la masse avec de l'éther, on obtenait relativement très peu d'un produit visqueux; de sorte, qu'on croyait préférable de suivre un autre chemin, en tâchant de séparer plutôt la combinaison première.

Le produit de disodium-tartrate d'éthyle et de chlorure d'éthyle (après élimination de ce chlorure en excès) envers l'éther abs.. Pour isoler la combinaison primitive, cette masse fut traitée par de l'éther abs.. Supposé qu'elle contienne du disodium-tartrate d'éthyle (resté intact), celui-ci pourrait être insoluble (en combinaison avec de l'alcool, ou du chlorure d'éthyle, ou avec tous deux). En ajoutant, comme il est dit, de l'éther abs. au produit en question, la masse vitreuse se désagrège, en laissant comme résidu une masse incolore (voir plus loin). La solution placée sous un exsiccateur, donne une masse vitreuse colorée en jaune (comme le produit primitif). Ce corps est tout-à-fait soluble dans de l'éther abs., en formant d'abord une masse gélatineuse (comme le produit primitif). A l'air humide, ce composé se transforme en une masse gélatineuse, fluorescente en bleu

Digitized by Google

(de même en solution éthérée). Même exposée plusieurs jours à l'air humide, la masse ne se liquéfie pas (et ne présente pas de cristaux de tartrate neutre de sodium). La solution éthérée fait apparaître, après addition d'alcool, la coloration en rouge-cerise avec du perchlorure de fer.

On verra plus loin, qu'en laissant séjourner la solution de disodium-tartrate d'éthyle dans du chlorure d'éthyle assez longtemps, pour qu'il ne se forme plus de dépôt, la solution restante donne un produit, qui se dissout d'une manière presque totale dans l'éther abs..

Sur l'emploi d'éther abs. avec le chlorure d'éthyle pour augmenter le rendement en quinone(?), et avoir un produit sensiblement pur. On voulait savoir s'il y aurait quelque avantage à ajouter de l'éther avant que le chlorure d'éthyle libre se soit évaporé. En ajoutant de l'éther à une solution fraîche de disodium-tartrate d'éthyle dans du chlorure d'éthyle, elle reste limpide, indépendamment de la quantité d'éther employé. Placée sous un exsiccateur, la plus grande partie du chlorure s'en va d'abord, mais sans former de dépôt, l'éther aussi étant presque totalement évaporé. Il reste enfin une masse visqueuse, qui après quelque temps forme un produit vitreux. Dissous dans l'eau et précipité par l'alcool (dans des circonstances décrites antérieurement), ce produit donnait 0,149 gr. de tartrate neutre de sodium sur 1,5 gr. de disodium-tartrate d'éthyle (dissous d'abord dans 4 gr. de chlorure d'éthyle), par conséquent une quantité rélativement plus petite que c'était généralement le cas (sans laisser séjourner la solution primitive du chlorure). Remarquons, que la quantité théorique est celle de 1,222 gr. de tartrate neutre de sodium); voir aussi pag. 254.

En laissant le chlorure d'éthyle de la solution du disodium-tartrate d'éthyle s'évaporer jusqu'à consistance visqueuse, cette masse se dissout encore dans l'éther abs., contenant pourtant de même du tartrate, qui ne s'était pas transformé en quinone(?).

Digitized by Google

Sur la quantité minimum de chlorure d'éthyle nécessaire pour dissoudre le disodium-tartrate d'éthyle et la transformation en quinone(?). Sans aucune difficulté, cette quantité fut réduite de 4 p. (comme on employait dans les expériences précédentes, et on le fera plus tard) à 3 gr. sur 1,5 gr. de disodium-tartrate d'éthyle. Avant de se dissoudre, presque toute la masse se prend en gelée. En ajoutant de l'éther abs. à la solution formée après, il n'y avait pas de dépôt. En diminuant encore la quantité de chlorure d'éthyle, p. e. en la réduisant à 2 gr., le tout se changeait en une masse gélatineuse, qui semblait persister dans cet état. On trouvait par conséquent plus pratique d'ajouter au disodium-tartrate d'éthyle d'abord l'éther abs. et ensuite le chlorure d'éthyle, en partant de la relation de 1,5 gr. de disodium-tartrate d'éthyle, 4 gr. d'éther abs. (M = 105,76) et ensuite 2 gr. de chlorure d'éthyle (M = 64,31), le tout dans un tube, scellé après. Mais le disodium-tartrate d'éthyle restait intact, le tube ayant séjourné pendant quelques jours. On ne trouverait d'autre explication de cette expérience que de supposer, que l'éther s'empare du chlorure d'éthyle, et que par conséquent le disodium-tartrate d'éthyle ne peut se transformer dans la combinaison nouvelle. Une fois combiné avec le disodium-tartrate d'éthyle, ce corps ne semble pas céder le chlorure d'éthyle à l'éther. Il se pourrait toutefois, qu'un contact plus long entre la solution éthérée du chlorure d'éthyle et le disodium-tartrate d'éthyle n'eût pas été sans influence sur le résultat.

L'alcool et le chlorure d'éthyle envers le disodium-tartrate d'éthyle. En ajoutant du chlorure d'éthyle au disodium-tartrate d'éthyle avant l'élimination de l'alcool, et en suivant du reste la même chemin qu'en préparant le disodium-tartrate d'éthyle, le résultat est presque le même, comme si le chlorure d'éthyle, n'avait pas été ajouté (on prenait 6 gr. d'alcool sur 3 gr. du chlorure).

Séparation de la combinaison primitive du

Digitized by Google

produit formé par le disodium-tartrate d'éthyle avec le chlorure d'éthyle. Croyant encore (voir pag. 252) pouvoir profiter de la propriété que semble avoir l'éther de s'emparer du chlorure d'éthyle resté libre, on ajouta dans une expérience de l'éther à la solution du disodium-tartrate d'éthyle dans du chlorure d'éthyle. Le produit final est pourtant soluble dans de l'éther, par conséquent de même le disodium-tartrate resté intact. La masse vitreuse restant après évaporation de l'éther, donne, exposée à l'air humide, une masse gélatineuse (fluorescente en bleu), mais bientôt on voit se former des cristaux de tartrate neutre de sodium. Ce produit ne répond par conséquent pas à la pureté exigée. Mais en éliminant autant que possible d'abord la plus grande partie du chlorure d'éthyle dans le vide d'hydrogène, et en traitant le résidu par de l'éther abs., la solution filtrée pourrait fournir, après évaporation de l'éther un produit relativement pur. Placé à l'air humide, ce produit se change de même en gelée, sans toutefois faire paraître de cristaux de tartrate neutre de sodium.

On laissait séjourner la solution du disodium-tartrate d'éthyle dans le chlorure d'éthyle assez longtemps pour qu'il ne se formât plus de dépôt.

I. Une quantité de 0,725 gr. de la matière, mêlée assez intimement avec les chromates de plomb et de potassium, donnait 0,9201 gr. de bioxyde de carbone et 0,3009 gr. d'eau;

0,6824 gr. de la matière, non mêlée intimement, produisait 0,8564 gr. de bioxyde de carbone et 0,2741 gr. d'eau;

0,7166 gr. du produit, mêlé intimement, donnait 0,9022 gr. de bioxyde de carbone et 0,2834 gr. d'eau;

0,4976 gr. de matière, mêlée intimement avec de la chaux, fournissait 0,2091 gr. de ClAg, contenant 0,0507 gr. de Cl;

0,6876 gr. du corps donnait 0,2933 gr. de ClAg, correspondant avec 0,07246 gr. de Cl. Il ne fut pas mêlé intimement avec la chaux.

Ce produit a par conséquent pour composition, calculé sur 100 p.:

Digitized by Google

Carbone	34,6	34,2	34,3
Hydrogène	4,6	4,5	4,4
Chlore	10,4	10,5	—

En travaillant sensiblement sous les mêmes circonstances, on obtient de temps en temps un produit qui semble beaucoup moins soluble dans l'éther (voir plus tard). C'est pourquoi on ne faisait pas usage d'éther dans l'expérience suivante, mais on laissait séjourner la solution du disodium-tartrate d'éthyle dans le chlorure d'éthyle relativement très longtemps, en décantant la solution limpide du dépôt formé. Aussi cette solution donne après évaporation du chlorure d'éthyle d'abord une masse gélatineuse, devenant gommeuse, puis vitreuse, dans le vide partiel d'hydrogène. A l'air humide le produit solide (d'une couleur jaune) commence à devenir gélatineux (comme celui qui est préparé avec l'éther) sans formation de cristaux de tartrate neutre de sodium; il est fluorescent en bleu.

L'analyse de ce corps donnait les résultats que voici.

II. Une quantité de 0,9181 gr. de la matière, non mêlée intimement avec les chromates de plomb et de potassium, donnait 1,1493 gr. de bioxyde de carbone et 0,3723 gr. d'eau;

0,8665 gr. du corps, non mêlé intimement avec de la chaux, produisait 0,3661 gr. de ClAg, contenant 0,09053 gr. de Cl;

0,8391 gr. du produit donnait après calcination 0,3463 gr. de résidu, après traitement avec de l'acide chlorhydrique devenant 0,366 gr. de NaCl, contenant 0,14406 gr. de sodium (dosage fait par M. L. E. O. de Visser).

On a par conséquent calculé sur 100 p.:

Carbone	34,1
Hydrogène	4,5
Chlore	10,4
Sodium	17,2.

Dans la préparation suivante on travailla de même sans éther sensiblement sous les mêmes circonstances.

Digitized by Google

III. *a.* Une quantité de 1,2534 gr. de ce produit donnait 0,5449 gr. de ClAg, contenant 0,1347 gr. de Cl.

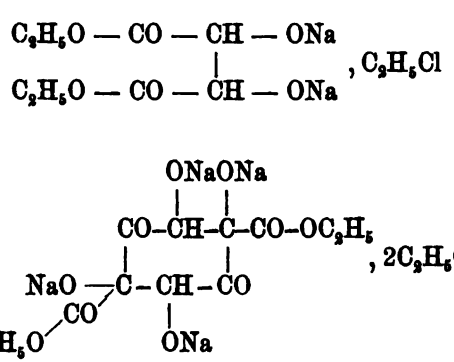
b. Le dosage suivant était fait avec intention d'une tout autre manière. Une quantité de 1,1101 gr. du même produit fut dissous dans 5 c.c. d'eau, en laissant séjourner la masse pendant quelque temps pour la filtrer ensuite (afin d'en séparer un peu du corps huileux B). La solution fut rendue acide par de l'acide nitrique, et précipitée par de l'azotate d'argent. On dosait 0,48 gr. de ClAg, contenant 0,1186 gr. de Cl.

Calculé sur 100 p. on obtient la même quantité de chlore, savoir pour:

	a.	*b.*
chlore	10,7	10,7

Les produits des préparations I, II et III se comportent de la même manière étant placés dans de l'aîr humide (voir plus haut). Dissous dans l'eau, l'alcool ne précipite pas de tartrate neutre de sodium.

Le produit, préparé avec ou sans éther, est probablement une combinaison du corps formé avec du chlorure d'éthyle. Suivant la composition (sur 100 p.) de disodium-tartrate d'éthyle combiné en proportion équimoléculaire avec le chlorure, et de même de la quinone (formée du tartrate en éliminant de l'alcool) contenant sur 1 mol. du chlorure deux mol.:



	exige:
Carbone	37,3
Hydrogène	5,4
Chlore	11,2
Sodium	14,6

	exige:
Carbone	35,7
Hydrogène	4,1
Chlore	13,2
Sodium	17,1.

Digitized by Google

La teneur trouvée en chlore ne répond pas à cette formule de la quinone combinée avec du chlorure d'éthyle. Mais on pourrait observer, que le produit solide formé d'abord par le disodium-tartrate d'éthyle et le chlorure d'éthyle, perd de ce chlorure (voir plus tard) dans le vide partiel (d'hydrogène), et que par conséquent le produit final pourrait être un mélange de combinaisons de la quinone avec ce chlorure. Supposé, que ce mélange contienne $1^1/_2$ mol. de chlorure sur 1 mol. de quinone, on a:

	trouvé						calculé
	I.			II.	III.		
Carbone	34,6	34,2	34,3	34,1	—	—	35,6
Hydrogène	4,6	4,5	4,4	4,5	—	—	3,9
Chlore	10,4	10,5	—	10,4	10,7	10,7	10,5
Sodium	—	—	—	17,2	—	—	18,2.

Observons, que le produit analysé est hygroscopique, et qu'une quantité d'eau relativement restreinte a une iufluence assez grande sur la teneur en carbone et en hydrogène, mais une influence relativement limitée sur celle du chlore. Un corps formé dans de telles circonstances où des réactions secondaires ne manqueront pas, ne saurait être aussi pur. Mais la concordance quant à la composition surtout des produits I et II, est en tout cas frappante, en vue des différences dans la formation.

Mentionnons encore, qu'il est arrivé une fois, qu'un produit de disodium-tartrate d'éthyle et de chlorure d'éthyle, étant peu soluble dans l'éther, donnait après évaporation une petite quantité d'un corps (présentant d'ailleurs sensiblement les mêmes caractères du produit antérieur), qui ne contenait qu'environ 2 p. c. de chlore; par conséquent ce produit était pour ainsi dire exempt de chlore, comme principe essentiel. On pourrait donc avoir (voir plus haut) un mélange de la combinaison primitive, avec ou sans 1 ou 2 mol. de chlorure d'éthyle (voir plus tard). Dans ce cas le chlorure se trouve dans la chaîne (fermée) là où se trou-

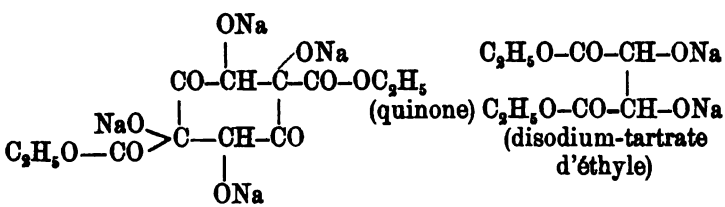
Digitized by Google

vent les restes de ONa, il pourrait se comporter environ comme le fait ordinairement l'eau de cristallisation; et les faits observés n'auraient rien de surprenant (voir plus loin).

En prenant la moyenne des analyses de I, II et III, en calculant ensuite le carbone et l'hydrogène faisant partie de la combinaison sans chlorure d'éthyle, on trouve pour la composition de la combinaison (voir plus tard préparation IV et V):

	moyenne de I, II et III:	distribution:	composition sans chlorure d'éthyle:
Carbone	34,3	27,1 combinaison 7,2 du chlorure	27,1
Hydrogène	4,5	3,0 combinaison 1,5 du chlorure	3,0
Chlore	10,5		
Sodium	17,2		17,2
Oxygène	33,5		33,5
	100,0		80,8

Calculé sur 100 p. la composition de la combinaison est par conséquent:



	trouvé:	exige:	exige:
Carbone	33,5	35,2	38,3
Hydrogène	3,6	2,9	4,8
Sodium	21,3	22,5	18,4

Voir plus loin sur la composition de la partie insoluble dans l'éther.

Composition du résidu. En traitant le disodium-

Digitized by Google

tartrate d'éthyle avec le chlorure d'éthyle; en éliminant après, autant que possible, le chlorure (sans avoir séparé solution et dépôt), et en traitant la masse avec de l'éther abs. la plus grande partie se dissout, mais une partie reste pourtant sans se dissoudre. Si ce résidu séjourne avec de l'éther abs. renouvelé, jusqu'à ce qu'il ne se dissolve plus de quantité notable de matière, il reste un corps amorphe d'un jaune pâle (presque incolore). La solution aqueuse est d'un jaune plus clair, ayant une réaction fortement alcaline, se colorant en rouge-cerise par du chlorure ferrique; à l'air humide ce corps forme une gélée. En un mot, le composé se comporte en général, comme le fait le produit qui est soluble dans l'éther abs..

Le corps qui forme le résidu est au contraire, comme il ressort de la préparation, insoluble dans l'éther abs. et le chlorure d'éthyle, et de même insoluble dans l'alcool pur. En jetant un morceau de ce corps dans de l'eau, il se manifeste un mouvement assez caractéristique, quelques bulles de gaz devenant libre.

Une quantité de 0,7308 gr. donnait 0,9312 gr. de bioxyde de carbone et 0,2436 gr. d'eau;

1,0018 gr. du même produit produisait 0,0516 gr. de ClAg (par voie humide, voir plus haut), contenant 0,01276 gr. de Cl.

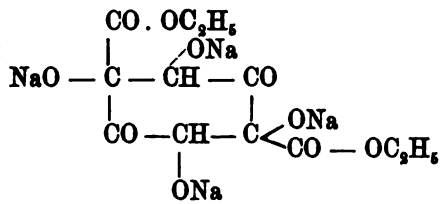
Calculé sur 100 p. cela répond à (voir pag. 257):

			comp. sans chlorure:
Carbone	34,7	33,8 de la combinaison 0,9 du chlorure	33,8
Hydrogène	3,7	3,5 de la combinaison 0,2 du chlorure	3,5
Chlore	1,3		
Sodium et oxygène	60,3		60,3
	100,0		97,6

Pour la composition de la combinaison sans chlorure, on a par conséquent sur 100 p.:

Digitized by Google

	trouvé:	exige:
Carbone	34,6	35,2
Hydrogène	3,6	2,9



La composition est donc environ la même que celle du produit soluble (dans l'éther) sans chlorure d'éthyle.

En vue de l'état hygroscopique du corps, on est tenté d'attribuer en partie la différence entre l'analyse et ce qu'exige la formule à un peu d'eau donnée au corps par la masse relativement grande d'éther à employer et qui absorbe toujours un peu d'eau de l'atmosphère. D'après ce qui précède, ce corps n'est que le dépôt formé en laissant séjourner la solution du disodium-tartrate d'éthyle dans le chlorure d'éthyle; toutefois cette solution pourrait retenir une certaine quantité de cette combinaison.

On expliquera plus tard, comment une partie de ce corps ne se combine pas avec le chlorure d'éthyle, pendant que ce qui reste en solution semble être, du moins pour la plus grande partie, une combinaison avec ce chlorure. Peut-être que l'alcool, éliminé par suite de la réaction, y joue un certain rôle. En tout cas, la masse du mélange de dépôt et la solution, délivrés autant que possible du chlorure d'éthyle, étant placés sous un exsiccateur (avec de l'acide sulfurique), et ensuite dans le vide partiel, perdent de l'alcool, comme le prouve l'augmentation de l'acide sulfurique du tube en V en volume, le chlorure d'éthyle n'étant pas absorbé d'une manière notable (voir plus tard).

Une solution de disodium-tartrate d'éthyle dans du chlorure d'éthyle, conservée après dans un tube scellé (comme à l'ordinaire) jusqu'à ce qu'il ne se formât plus de dépôt, avait séjourné longtemps (un mois environ) sous un exsiccateur, puis était placée dans le vide d'hydrogène, et enfin traitée avec de l'éther abs.. Il restait comme toujours un corps insoluble, mais d'une composition relativement différente.

Digitized by Google

0,5435 gr. de ce produit donnait 0,1708 gr. de ClAg, renfermant 0,04223 gr. de Cl;

1,0695 gr. donnait 1,2732 gr. de bioxyde de carbone et 0,3469 gr. d'eau. Sur 100 p. par conséquent:

				sur 100 p. sans chlorure d'éthyle:
carbone	32,5	27,2 5,3 du chlorure	27,2	33,7
hydrogène	3,6	2,5 1,1 du chlorure	2,5	2,9
chlore	7,8			
sodium + oxygène	56,1		56,1	
	100,0		85,8	

Le pyruvate de sodium exige (voir pag. 269):

carbone	32,7
hydrogène	2,7.

Dans une autre expérience, avec du disodium-tartrate d'éthyle, faite à la température ordinaire (contenant un peu d'alcool) et traitée avec du chlorure d'éthyle etc., sous environ les mêmes circonstances, il s'était formé une masse insoluble dans de l'éther, mais tellement colorée, qu'on fut obligé de la mettre à part.

En vue de ces résultats, on ne croyait pas superflu de préparer la combinaison soluble dans de l'éther abs. d'une façon légèrement modifiée, afin que l'oxygène de l'air ne pût intervenir, pour ainsi dire. Le disodium-tartrate d'éthyle, préparé d'après la méthode usitée (échauffement jusqu'à et à la température d'environ 60°) fut dissous dans le chlorure d'éthyle, et le tube scellé comme à l'ordinaire. Lorsqu'il ne se formait plus de dépôt, il fut décanté, et alors le vase avec cette solution mis directement en combinaison avec la pompe à mercure, et l'excès de chlorure d'éthyle éliminé.

Une quantité de 1,0477 gr. de matière (préparation IV)

Digitized by Google

donnait 1,3161 gr. de bioxyde de carbone et 0,4366 gr. d'eau, ce qui correspond sur 100 p. avec:

carbone	34,2
hydrogène	4,6

Le résultat, on le voit, est bien le même (voir pag. 256).

L'analyse du dépôt isolé d'une manière plus directe. La solution fut décantée, et le dépôt lavé avec de l'éther abs.

a. Une quantité de 0,7644 gr. de matière donnait 0,9737 gr. de bioxyde de carbone et 0,2584 gr. d'eau (il était mêlé intimement avec le mélange des chromates).

b. 0,6329 gr. de matière donnait 0,8069 gr. de bioxyde de carbone et 0,2121 gr. d'eau (il n'était pas mêlé intimement avec les chromates).

c. 0,3323 gr. de matière donnait 0,0115 gr. de ClAg, contenant 0,00284 gr. de chlore ou 0,8 p. c., ce qui, calculé comme chlorure d'éthyle, ne fait pas changer d'une manière notable, le carbone et l'hydrogène.

Calculé sur 100 p. cela donne:

	a.	*b.*	Disodium-tartrate d'éthyle: exige:
carbone	34,7	34,8	38,5
hydrogène	3,7	3,7	4,8

Le produit est presque incolore (on pourrait en conclure, que le produit principal soluble dans l'éther abs., sera de même incolore, mais qu'il contient un peu d'un composé coloré). Il présente d'ailleurs les mêmes propriétés (insolubilité dans l'éther, le chlorure d'éthyle et l'alcool pur) et les mêmes réactions, que ce qu'on appellait le résidu (voir p. 257).

Mentionnons une fois de plus, que le disodium-tartrate d'éthyle placé à l'air humide commence par se liquéfier, pour déposer ensuite des cristaux de tartrate neutre de sodium, ce qui n'est pas le cas pour nos produits de réactions (soluble ou insoluble dans l'éther).

Digitized by Google

Comme on l'a déjà observé, il arrive quelquefois, que le produit de disodium-tartrate d'éthyle et de chlorure d'éthyle est beaucoup moins soluble dans l'éther abs.. On ajoutait à un tel mélange un peu de chlorure d'éthyle, et laissait la masse (contenant par conséquent de l'éther) séjourner pendant quelques semaines, en secouant de temps en temps. Presque tout fut dissous (sauf une quantité restreinte de matière). On pourrait déduire de cette expérience, que sous ces circonstances la présence de l'éther ne s'oppose pas à la réaction du chlorure d'éthyle (voir antérieurement), mais il faut pourtant être prudent pour cette déduction, car un contact aussi long n'eut pas lieu dans des expériences ultérieures.

Une quantité de 0,7914 gr. de ce produit, non mêlé intimement avec les chromates de plomb et de potassium, donnait 0,9642 gr. de bioxyde de carbone et 0,3033 gr. d'eau;

0,9756 gr. du même corps, mêlé intimement, donnait 1,2008 gr. de bioxyde de carbone et 0,3724 gr. d'eau. Sur 100 p. correspondant avec:

Carbone	33,2	33,6
Hydrogène	4,2	4,2.

Il en résulte donc, qu'on a affaire au fond avec la même combinaison.

Dans la préparation II du produit de disodium-tartrate d'éthyle et de chlorure d'éthyle (contenant 10,4 p. c. de chlore), il restait, après évaporation de l'excès du chlorure (à la température ordinaire), une masse gommeuse de 9,318 gr., réduite à 7,897 gr. l'appareil étant mis à la trompe de mercure (à la température ordinaire), et donnant par conséquent une différence de 1,421 gr.. En supposant, que ce dernier produit contienne sur 1 mol. de la quinone $1^1/_2$ mol. du chlorure d'éthyle (voir antérieurement), ces 7,897 gr. contiendraient alors 1,512 gr. de ce chlorure, ce qui fait avec le chlorure évaporé de 1,421 gr. la somme totale de 2,933 gr.. Calculé sur le poids moléculaire de la quinone

Digitized by Google

(M = 407,08), on trouve 187 gr. de chlorure d'éthyle; la théorie exigeant pour 3 C_3H_5Cl une quantité de 192,93 (= 3 × 64,31; M pour C_2H_5Cl étant 64,31). Dans la préparation III (contenant 10,7 p. c. de chlore), il restait après un traitement dans le vide 7,968 gr. qui étaient au début (le chlorure libre s'étant évaporé) 9,155 gr., et offraient donc une différence de 1,187 gr.. Calculé comme plus haut, ces 7,968 gr. contiennent 1,526 gr. du chlorure, ce qui fait la somme de 1,187 + 1,526 = 2,713 gr.. Sur 1 mol. de la quinone on trouve par conséquent 171 gr. de chlorure; sur 3 C_2H_5Cl la théorie exigeant 192,93 gr. (voir plus haut). Dans la dernière expérience la masse était au début pourtant déjà un peu dissociée (avant le dosage), en chassant le chlorure libre dans l'appareil par de l'air sec (la masse gommeuse offrant alors des fissures, en devenant partiellement opaque); le résultat de 171 gr. sera donc un peu trop bas. Dans la première expérience au contraire, on n'avait pas introduit d'air sec, par conséquent (1,421 gr. est un peu trop haut, et de même) le résultat de 187 p. sera trouvé un peu trop haut.

Sur la stabilité de la combinaison en chauffant. On voulait savoir, si le chlorure d'éthyle serait à éliminer. Chauffé dans le vide partiel (d'hydrogène) à 60°, le corps ne semble pas changer d'une manière sensible; mais chauffé de 60° jusqu'à 90° et à 90° il se dégage du gaz (en vue de l'analyse peut-être de l'éthylène C_2H_4). Une quantité d'environ 6 gr. de la matière primitive, fut réduite à 5,4 gr., de sorte qu'on a une perte de 0,6 gr.. Le produit avait un peu changé de couleur et de jaune était devenu rouge-brun, il avait un contraire conservé son caractère primitif, se solubilité dans l'éther abs., etc.. L'analyse donnait les résultats suivants. Une quantité de 0,9043 gr. donnait 1,1097 gr. de bioxyde de carbone et 0,3208 gr. d'eau (il n'était pas mêlé intimement avec les chromates de plomb et de potassium);

0,8153 gr. du même produit (mêlé intimement) produisait 1,0143 gr. de bioxyde de carbone et 0,3025 gr. d'eau;

Digitized by Google

1,4536 gr. de la matière (non mêlé intimement avec de la chaux), donnait 0,6744 gr. de ClAg, contenant 0,1667 gr. de Cl;

0,4565 gr. du corps fournissait 0,2127 gr. de NaCl (après traitement avec de l'acide chlorhydrique dilué du résidu après calcination, celui-ci étant 0,2012 gr.), dosage fait par M. L. E. O. D. V..

Calculé sur 100 p. cela répond à:

Carbone	33,5	33,9
Hydrogène	3,9	4,1
Chlore	11,5	—
Sodium	18,3	—

Le résultat par conséquent prouve, que le chlorure d'éthyle n'est pas à éliminer dans ces circonstances (voir plus haut).

L'alcool envers le corps soluble dans l'éther abs. Quand l'alcool est en excès en présence du disodium-tartrate d'éthyle, alors le chlorure d'éthyle ajouté en quantité relativement restreinte (voir p. 252) ne semble pas se combiner avec le tartrate. Par conséquent il est possible, que le corps soluble dans de l'éther, étant combiné avec du chlorure d'éthyle en quantité assez limitée, dût perdre de cc chlorure étant dissous dans une quantité d'alcool relativement grande. Le chlore d'une préparation nouvelle (V) (il fut décanté du dépôt et éliminé du chlorure d'éthyle dans le vide d'hydrogène) fut dosé.

0,976 gr. du corps donnait 0,4114 gr. de chlorure d'argent, contenant 0,10173 gr. de chlore, ce qui fait sur 100 p.

	trouvé
Chlore	10,4 p. c.

Mis avec de l'alcool pur dans un petit ballon, rempli après avec de l'hydrogène (il se forme d'abord une masse gélatineuse comme avec l'éther abs. et le chlorure d'éthyle) on faisait le vide partiel, en faisant absorber l'alcool par de l'acide sulfurique. Le poids était resté environ le même. Une quantité de 0,8301 gr. de matière produisait 0,3455 gr.

Digitized by Google

de chlorure d'argent, répondant à 0,08543 gr. de chlore, ce qui correspond sur 100 p. avec:

	trouvé
Chlore	10,3 p. c.

Donc, il n'y a pas élimination de chlorure d'éthyle.

Produit de réaction du gaz chlorhydrique sur la combinaison primitive en solution éthérée. On partait du corps, qui avait donné 33,2 et 33,6 p. c. de carbone (voir pag. 262); il était tout à fait soluble dans de l'éther abs.. Cette solution traitée avec du gaz chlorhydrique (en excès) devient plus ou moins gélatineuse, sans formation visible de chlorure de sodium ClNa. Placé sous un exsiccateur (avec SO_4H_2 et CaO), il restait un produit gommeux (transparent), à environ 20° plutôt visqueux, d'une légère teinte jaune et fluorescente. Une quantité de 0,9452 gr. de ce corps fut traitée par de l'eau, filtrée d'un peu du composé huileux (corps B), la solution rendue acide par de l'acide azotique, et précipitée par de l'azotate d'argent, donnait 0,9847 gr. de ClAg, contenant 0,2435 gr. de chlore.

0,8791 gr. de la matière donnait 0,9401 gr. de bioxyde de carbone et 0,3177 gr. d'eau.

Calculé sur 100 gr. cela correspond avec:

		1 mol. de la (diéthyltétrasodium) quinone + 1 ½ C_2H_5Cl + 3 HCl exige:
Carbone	29,2	29,3
Hydrogène	4,0	3,7
Chlore	25,8	25,9

Il suivrait de cette analyse, que le chlorure d'éthyle n'est pas éliminé par le gaz chlorhydrique. La concordance de ces chiffres avec la formule est frappante, quoique non concluante. Aussi pourrait-on s'étonner qu'au lieu de 3 HCl il n'y ait pas fixation de 4 HCl.

Il est à observer, que la relation entre le carbone et l'hy-

Digitized by Google

drogène est environ celle qui est exigée par la mol. de disodium-tartrate d'éthyle + 2 HCl, dont la composition est celle qui suit (voir plus bas):

carbone	29,4
hydrogène	4,3
chlore	21,6

Dissoute dans un peu d'eau, la solution a une réaction acide très faible, et il se dépose une substance huileuse; traitée avec de l'alcool pur, il reste une masse gélatineuse incolore, tandis que le liquide filtré laisse après évaporation une masse sirupeuse un peu colorée en rouge-brun (contenant 1,2 p. c. de chlore). Avec de l'alcool abs. ordinaire le produit (primitif) forme une masse, qui ne donne par filtration de liquide limpide qu'après addition d'un peu d'eau. Placé sous un exsiccateur, il restait de même un produit sirupeux.

0,7781 gr. de cette matière produisait 1,3215 gr. de bioxyde de carbone et 0,4534 gr. d'eau, sur 100 gr. répondant à:

		tartrate d'éthyle exige:	l'éther de la quinone exige:
carbone	46,3	46,6	45,0
hydrogène	6,5	6,8	5,0

En traitant le produit (primitif) avec de l'éthcr abs., on obtient après filtration et évaporation de même un corps sirupeux.

0,7125 gr. de ce corps donnait 1,2596 gr. de bioxyde de carbone et 0,417 gr. d'eau, ce qui est calculé sur 100 gr.:

carbone	48,2
hydrogêne	6,5

Ces corps produisent aussi avec de l'eau une substance huileuse (se dissolvant à la longue), et avec du perchlorure de fer une coloration en rouge cerise.

Le produit primitif de la réaction avec le gaz chlorhydri-

Digitized by Google

que) traité avec de l'éther abs. laisse une masse gélatineuse sans aucun dépôt de chlorure de sodium à l'état cristallisé, aussi la masse a conservé à peu près la forme primitive. L'éther étant évaporé, il reste une masse incolore et amorphe très déliquescente. Une quantité de 0,647 gr. de cette matière donnait 0,0682 gr. de bioxyde de carbone et 0,0388 gr. d'eau, ce qui calculé sur 100 gr. correspond avec:

carbone	2,7
hydrogêne	0,7.

0,3749 gr. donnait 0,8545 gr. de ClAg, contenant 0,2113 gr. Cl, ou 56,4 p. c., ClNa exigeant 60,6 p. c., de Cl. Ce n'est par conséquent pas une combinaison de ClNa avec C_2H_5Cl.

La masse sirupeuse séparée par de l'éther abs. fut chauffée dans le vide partiel (environ 2 mm.). Il commençait à distiller un peu d'un liquide incolore à environ 100°—110°. On analysait ce qui passait entre 110°—120° (*a*), entre 120°—130° (*b*) et entre 130°—140° (*c*); enfin on distillait encore un peu entre 140°—150°, la quantité distillant entre 150°—160° n'était pas notable.

a. 0,7467 gr. donnait 1,325 gr. bioxyde de carbone et 0,4712 gr. d'eau;

b. 0,9444 gr. produisait 1,707 gr. bioxyde de carbone et 0,5999 gr. d'eau;

c. 0,6919 gr. donnait 1,2722 gr. de bioxyde de carbone et 0,4711 gr. d'eau. Surtout ce produit était plus ou moins sirupeux.

Calculé sur 100 gr. on a:

	a.	*b.*	*c.*
carbone	48,4	49,1	50,1
hydrogène	7,0	7,0	7,5.

Il ne distillait pas de tartrate d'éthyle. Le produit liquide se dissout dans l'eau seulement après quelque temps; avec du perchlorure de fer il donne une coloration en rouge. Il reste dans la cornue une masse sirupeuse colorée, soluble dans l'éther et l'alcool, mais insoluble dans l'eau.

Digitized by Google

Partant d'environ 17 gr. du corps sirupeux primitif, il distillait dans le vide partiel tout ensemble environ 4 gr. du liquide incolore, et il se libéra d'un gaz (bien du bioxyde de carbone). On ne saurait dire à présent avec certitude, si ce produit de décomposition est du pyruvate d'éthyle (voir plus loin). Il est presque impossible de décomposer une quantité telle du corps primitif avec du gaz chlorhydrique, pour qu'on puisse purifier le produit formé dans le vide, tant les diverses préparations exigent beaucoup de temps.

Ce qui restait dans la cornue après la distillation est soluble dans l'éther abs., et donne après évaporation une masse sirupeuse colorée.

a. 0,6397 gr. de cette matière donnait 1,206 gr. de bioxyde de carbone et 0,3774 gr. d'eau;

b. Ayant séjourné encore quelque temps sous un exsiccateur 0,8135 gr. du même produit donnait 1,5351 gr. de bioxyde de carbone et 0,462 gr. d'eau.

Calculé sur 100 gr. cela correspond avec:

	a.	*b.*
carbone	51,4	51,6
hydrogène	6,5	6,3.

L'emploi de l'éther qui se combine tant soit peu avec du gaz chlorhydrique, n'étant peut-être pas à préférer, on se servit dans l'expérience suivante de chlorure d'éthyle, dans lequel le corps primitif est très soluble, comme on pouvait s'y attendre en vue de la méthode de préparation. La solution ne formait pas de dépôt en séjournant, et en laissant passer du gaz chlorhydrique (en refroidissant) la masse devenait plus ou moins gélatineuse. On n'employait pas ce gaz en grand excès, de sorte que l'éther (après avoir séjourné sous un exsiccateur, laissant une masse transparente et sirupeuse) en extrayait relativement peu d'un corps fluide épais très peu coloré, et laissait une masse dure, non transparente.

0,6841 gr. de cette matière donnait 1,2593 gr. de bioxyde

Digitized by Google

de carbone et 0,4423 gr. d'eau. Calculé sur 100 gr. cela correspond avec:

carbone	50,2
hydrogène	7,2.

Le pyruvate d'éthyle (jusqu'ici inconnu), exige (voir plus bas):

carbone	51,7
hydrogène	6,9

et de même l'éther éthylique de la quinone, après élimination de 2 CO_2 sur une molécule.

On connaît bien le pyruvate de méthyle. M. Oppenheim [1]) le préparait en laissant réagir le pyruvate d'argent et l'iodure de méthyle. C'est un corps liquide, qui ne semble pas se polymériser, et distille à la pression ordinaire à 134°—137°. Toutefois ce chimiste n'a pu réaliser la formation du pyruvate d'éthyle en suivant le même chemin, il ne se formait qu'un produit de condensation sirupeux.

La formation de l'acide pyruvique exige bien d'abord l'élimination du bioxyde de carbone, p. e. pour l'acide tartrique libre:

$$a.\quad \begin{array}{cccc} CO & CH & CH & CO \\ | & | & | & | \\ OH & OH & OH & OH \end{array} = \underbrace{\begin{array}{ccc} CO & CH & CH & H \\ | & | & | & \\ OH & OH & OH & \end{array}}_{\text{acide glycérique.}} + CO_2$$

$$b.\quad \underbrace{\begin{array}{ccc} CO & CH & CH & H \\ | & | & | & \\ OH & OH & OH & \end{array}}_{\text{acide pyruvique.}} = \begin{array}{cc} CO & CO & CH_3 \\ | & & \\ OH & & \end{array} + H_2O.$$

Jusqu'à présent, on n'a pas vu de bioxyde de carbone devenir libre, ni se former un carbonate par la réaction du chlorure d'éthyle sur le disodium-tartrate d'éthyle, ni se

1) D. Ch. G. 5, 1051 (1872).

Digitized by Google

former du chlorure de sodium ClNa. Aussi le dépôt et le produit soluble dans l'éther abs. manifestent-ils dissous dans l'eau une réaction fortement alcaline. La phénylhydrazine de même ne donne pas de produit cristallin en solution aqueuse avec la dissolution des corps formés par décomposition du corps primitif (dissous dans l'éther ou le chlorure d'éthyle) par du gaz chlorhydrique, et par distillation dans le vide partiel; il semble plutôt se former une combinaison huileuse (la réaction fut contrôlée avec de l'acide pyruvique).

Le produit de la réaction du gaz chlorhydrique sur le corps soluble dans l'éther abs. et le chlorure d'éthyle, est en tout cas à considérer comme un produit de décomposition en vue des données analytiques.

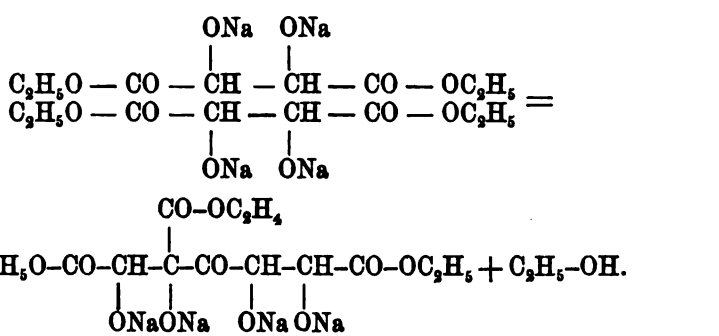
Le bioxyde de carbone comme produit dans cette réaction. Ceci est aussi en harmonie avec ce qui suit. Une solution d'environ 5 gr. du corps soluble dans (l'éther et) le chlorure d'éthyle fut dissous dans environ 30 gr. de ce chlorure, et décomposé (en refroidissant) par du gaz chlorhydrique. On laissait passer les produits gazeux par un tube rempli avec de l'acide sulfurique, par un autre tube avec de l'eau, ensuite par un tube avec de l'eau de baryte (et enfin encore par un tube avec de l'eau). L'eau de baryte fut troublée d'une manière notable (et dépose un corps, donnant un gaz avec de l'acide chlorhydrique), surtout en laissant passer de l'air (purifié) par les tubes après la décomposition totale. La solution commençait à déposer un corps, se dissolvant après; et en laissant passer de l'air, la masse devenait plus ou moins consistante.

Dosage direct de l'alcool éliminé dans la réaction du chlorure d'éthyle sur le disodium-tartrate d'éthyle. On prenait la relation ordinaire, soit pour la préparation du disodium-tartrate d'éthyle celle de 0,29 gr. de sodium, 6 gr. d'alcool pur et 1,315 gr. de tartrate d'éthyle. On travailla comme toujours dans le vide d'hydrogène, et l'on chauffa jusqu'à et à 60°. Le disodium-

Digitized by Google

tartrate d'éthyle fut dissous, comme à l'ordinaire dans 3 gr. de chlorure d'éthyle (calculé sur 0,29 gr. de sodium etc.). Une quantité d'environ 54 gr. de disodium-tartrate d'éthyle fut dissoute dans du chlorure d'éthyle (dans un tube scellé après), en laissant séjourner jusqu'à ce qu'il ne se formât plus de dépôt; alors la masse entière fut transportée dans un petit ballon (rempli d'air sec). En faisant le vide (dans de l'hydrogène), on laissait passer le gaz par deux tubes avec un volume connu d'acide sulfurique. Seulement l'acide sulfurique du premier tube augmentait en volume. L'augmentation en volume répond plutôt à l'élimination d'une molécule d'alcool sur deux mol. de disodium-tartrate d'éthyle (abstraction faite d'un peu d'alcool resté combiné avec le disodium-tartrate d'éthyle). L'augmentation en vol. de l'acide sulfurique par une quantité connue d'alcool, était déterminée d'avance. L'acide sulfurique ne se colore pas pour ainsi dire par l'alcool dans ces circonstances [1]).

En supposant, qu'il n'y ait qu'une molécule d'alcool éliminée sur deux mol. de disodium-tartrate d'éthyle, alors il ne se forme pas de quinone, mais la réaction primaire pourrait être celle qui suit:



Pour le moment il n'y a pas lieu de supposer, qu'il se forme un carbonate p. e. $CO . OC_2H_5 . ONa$, ou que l'éthylate

1) On pourrait peut-être baser sur cette propriété une méthode à doser l'alcool dans un mélange d'alcool, d'eau, etc. Dans ce cas il

Digitized by Google

de soude C_2H_5 — ONa se régénère etc., car les analyses du produit principal (soluble dans l'éther) et du dépôt (formant environ la sixième partie et moins que cela, du produit soluble dans l'éther), n'accusent pas la présence de telles combinaisons éthyliques.

Saponification du produit soluble dans l'éther abs. On ajoutait du produit, contenant 10,7 p. c. chlore, (voir page 255) à une solution aqueuse de soude caustique, dans une relation telle, qu'il y avait 2 NaOH sur 1 Cl (0,806 gr. de sodium fut dissous dans 12 c.c. d'eau, et on ajouta 5,55 gr. du produit). Il se forme d'abord une masse gélatineuse qui se dissout entièrement (se colorant en rouge cerise par Fe_2Cl_6), et après quelque temps il se dépose un peu d'un corps cristallin. Après décantation l'alcool précipite de la solution une masse liquide, ne cristallisant pas. Le liquide mère fut décanté, et le dépôt, dissous dans l'eau, placé sous un exsiccateur; il restait une masse gommeuse.

RÉSUMÉ.

1. La dissolution du disodium-tartrate d'éthyle dans le chlorure d'éthyle donne un dépôt au bout de quelque temps. La solution étant décantée, est privée de chlorure d'éthyle libre, lorsqu'elle est placée d'abord sous un exsiccateur et ensuite dans le vide partiel (d'hydrogène). Il reste un produit amorphe (*a*) d'une couleur jaune soluble dans l'éther abs.. La solution éthérée donne après évaporation de l'éther un produit de la même composition que celui (*a*)

---

serait à recommander de faire absorber l'alcool dans un appareil à boule et de peser avant et après l'expérience; l'eau pourrait être absorbée par du carbonate de potasse etc. dans un tube, et être dosée aussi, en même temps que le résidu. Une quantité de quelques grammes de matière suffirait pour ces trois dosages à la fois.

Digitized by Google

avant le traitement avec l'éther [1]). Le produit (*a*) contient du chlore (environ 10 p. c.), bien sous la forme de chlorure d'éthyle; il se dégage de ce chlorure dans le vide de la masse devenue solide sous l'exsiccateur (voir en haut). Placé à l'air humide, le produit (*a*) forme un produit gélatineux, et en solution aqueuse ou alcoolique une coloration en rouge-cerise par du chlorure ferrique. Il est soluble dans l'alcool pur, l'éther abs. et le chlorure d'éthyle.

Chauffé dans le vide partiel (d'hydrogène), le produit (*a*) ne dégage pas de chlorure d'éthyle (en quantité notable), mais un autre gaz (exempt de chlore), comme l'apprend bien l'analyse [2]) (voir plus loin 6).

2. En plaçant solution et dépôt d'abord sous un exsiccateur et ensuite dans le vide (d'hydrogène), et en traitant alors la masse restante avec de l'éther abs., on a un corps [3]) presque incolore (par conséquent insoluble dans l'éther), qui ne contient que peu de chlore (probablement comme chlorure d'éthyle), comme impureté.

Exposé à l'air humide, ce produit forme aussi une masse gélatineuse, et de même la solution aqueuse est colorée en rouge-cerise par du chlorure ferrique.

On obtient le même produit [4]) en décantant la solution du dépôt, et en lavant ce dernier avec de l'éther abs. Et la composition de ces produits est bien la même que celle du produit resté en solution (savoir dans le chlorure d'éthyle), abstraction faite de la teneur en chlore sous forme de chlorure d'éthyle. On pourrait en conclure, que le mécanisme de la réaction ne se complique pas.

3. La solution de disodium-tartrate d'éthyle dans du chlorure d'éthyle n'est pas précipitée par de l'éther abs.. Mais si on commence par ajouter de l'éther abs. au disodium-

---

1) Voir ce Mémoire pag. 253, 254.
2) l. c. pag. 263, 264.
3) l. c. pag. 257, 258.
4) l. c. pag. 261, 262.

Digitized by Google

tartrate d'éthyle, et qu'on y ajoute ensuite du chlorure d'éthyle, alors le disodium-tartrate ne se dissout pas. L'éther semble donc s'emparer du chlorure d'éthyle; ou en d'autres termes, la tension de combinaison de l'éther le gagne sur celle du disodium-tartrate d'éthyle [1]).

4. En traitant une solution éthérée du produit *a* avec du gaz chlorhydrique, le tout devient plus ou moins gélatineux. Placé sous un exsiccateur (avec de l'acide sulfurique et de la chaux), il reste une masse plus ou moins visqueuse, et diaphane. L'éther abs. en extrait un corps liquide épais qui fut analysé [2]), et le chlorure de sodium reste dans un état amorphe, en conservant environ la forme primitive de la masse, mais contenant encore une petite quantité d'un autre produit [3]). En dissolvant le corps *a* dans du chlorure d'éthyle, l'acide chlorhydrique gazeux donne de même un corps sirupeux [4]).

5. En ajoutant du chlorure d'éthyle au disodium-tartrate d'éthyle avant d'éloigner l'alcool, le résultat est presque le même comme si ce chlorure n'était pas présent (en suivant d'ailleurs le chemin en usage pour la préparation du disodium-tartrate d'éthyle [5]).

6. On doit admettre par conséquent, qu'il existe un système d'équilibre entre le

disodium-tartrate d'éthyle
chlorure d'éthyle
les corps formés et
l'alcool,

suivant en général les règles connues. La présence de l'alcool s'oppose à la réaction, comme celle du chlorure d'éthyle la favorise.

7. La méthode donnée pour étudier les produits de transformation du disodium-tartrate d'éthyle, n'est probablement

---

1) l. c. p. 252. 2) l. c. p. 265. 3) l. c. p. 267.
4) l. c. p. 268. 5) l. c. p. 252.

Digitized by Google

qu'un cas spécial d'une quantité d'applications avec le chlorure d'éthyle et de dissolvants analogues sur d'autres combinaisons métalliques de ce genre, et peut-être de même d'un caractère plus ou moins différent.

Par cette méthode on est aussi en état d'étudier à fond plusieurs réactions, maintenant qu'on possède un dissolvant pour des combinaisons telles que le disodium-tartrate d'éthyle, etc.. Car c'est un avantage bien connu dans l'étude de beaucoup de réactions, que d'avoir le corps en question dissous. On peut p. e. étudier la réaction de AzO_2Cl sur ce tartrate [1]), et tant d'autres.

On se propose de poursuivre ces recherches, et de tâcher de faire connaître dans un mémoire ultérieur plutôt le mécanisme chimique de la réaction. Le sujet est relativement nouveau, et la quantité de combinaisons, qui pourraient se former, tellement grande, que la prudence aussi exigerait de ne pas encore aborder la question théorique d'une manière sérieuse.

Utrecht, 13 décembre 1890.

---

1) Il va sans dire, que la solution doit être faite peu de temps à l'avance pour éviter la phase de transformation (qui du reste peut être ralentie par la présence p. e. de 1 ou 2 mol d'alcool sur 1 mol. du tartrate).

Digitized by Google

EXTRAITS.

Contribution à la connaissance de l'isomorphisme,

PAR M. J. W. RETGERS [1]).

II. L'ISOMORPHISME DES CHLORATES ALCALINS AVEC LE CHLORATE ARGENTIQUE.

En général les chlorates, en ce qui concerne leur isomorphisme, ont une grande analogie avec les azotates; cependants ils ne se prêtent pas aussi bien à une recherche approfondie, puisqu'ils forment, le sel sodique excepté, des cristaux beaucoup plus petits que les azotates correspondants.

Les chlorates potassique, sodique et argentique sont les seuls sels de ce groupe qu'on ait soumis à un examen cristallographique approfondi. Le tableau suivant contient les systèmes cristallins, les proportions des axes et les volumes moléculaires de ces composés [2]).

1) Journal für physikalische Chemie V, p. 436.

2) Les volumes moléculaires sont déduits par M. RETGERS du poids spécifique, déterminé au moyen de la suspension dans l'iodure de méthylène mélangé de benzène ou de xylène.

Digitized by Google

Composition.	Système cristallin.	Proportions des axes.	Volume moléculaire.
$KClO_3$	Monoclinique	0.8256 : 1 : 2.3502	52.3
$NaClO_3$	Régulier (tétartoédrique)	—	42.8
$AgClO_3$	Quadratique	1 : 0.9325	43.5

Quant aux autres chlorates, on n'en trouve aucune description détaillée; selon M. Wächter [1]) le chlorate ammonique cristallise d'une solution aqueuse en cristaux prismatiques; le chlorate lithique se présente suivant M. Troost sous la forme de tétraèdres et d'octaèdres et semble donc être tétartoédrique comme le chlorate sodique. Les chlorates rubidique [2]) et thalleux [3]) donnent des cristaux prismatiques; le chlorate césique ne semble pas avoir été examiné sur sa forme cristalline.

Parmi les sels nommés c'est le chlorate sodique qui se prête surtout à l'étude de l'isomorphisme; c'est un sel qui fournit des cubes assez volumineux. on en rencontre parfois des échantillons de 100 mgr. d'une pureté parfaite et ses combinaisons avec le chlorate argentique sont faciles à analyser. C'est pourquoi M. Retgers a accordé une attention particulière aux cristaux mixtes de ces deux chlorates.

1. Série isodimorphe $NaClO_3$, $AgClO_3$.

Les cubes du chlorate sodique, qui présentent quelquefois des facettes accessoires, sont isotropes. Leur p. s. est de 2,490 à 15°.

Le chlorate argentique forme des prismes quadratiques à sommet pyramidal. Les cristaux ont une forme nettement

1) Journal für praktische Chemie, **30**, p. 322.
2) Reissig, Ann. d. Ch. u. Pharm. **127**, p. 33.
3) Muir, Journ. of the chem. Soc. I, 857 (1876).

Digitized by Google

accusée; et quoiqu'ils n'atteignent pas la grosseur du sel sodique, on rencontre parfois des spécimens purs et entièrement limpides; ils sont uniaxes, fort réfringents et ils montrent à la lumière polarisée une réfraction considérable. Les cristaux secs se troublent à la longue et se changent en une masse filamenteuse ayant l'aspect de l'amiante et offrant le même phénomène au contact de l'eau. Il est incertain s'il est question ici d'une hydratation ou de la formation d'une modification particulière.

D'après les expériences antérieures de l'auteur, le poids spécifique du chlorate argentique est de 4,40. Si l'on mélange les deux chlorates sodique et argentique en solution concentrée en neuf proportions différentes, comme l'auteur l'a indiqué dans un mémoire antérieur [1]), on n'obtient que deux espèces de cristaux mixtes, c'est à dire de gros cubes pauvres en argent et de petits prismes quadratiques riches en argent qui ressemblent en tout point aux sels purs. L'auteur ne réussit pas à obtenir un sel double en mélangeant les deux sels dans les proportions requises $NaClO_3$: $AgClO_3$. Comme pour le cas des azotates sodique et potassique [2]), la série isodimorphe des chlorates offre une lacune considérable; en effet les cubes contiennent tout au plus 18,2 p. c. de $AgClO_3$, tandisque les prismes en contiennent de 71,5—100 p. c. La formule, exprimant la composition de la série, s'écrirait donc:

(régulier) 18,2 pct. $AgClO_3$ — $NaClO_3$ 28,5 pct. (quadratique).

L'examen complet des différents sels mixtes ne pouvait pas être exécuté, parce que les cristaux prismatiques ne se prêtaient pas à une détermination exacte du p. s. à cause de leur petitesse et de leur grande densité qui nécessite l'emploi d'un flotteur. C'est pourquoi l'auteur n'a fait de recherche approfondie que des cristaux cubiques.

Comme il s'agissait ici de démontrer l'existence du chlorate argentique régulier dans les cristaux cubiques, par la

1) Voir: ce Recueil, Tome IX, p. 14 et suiv.

2) Voiz: ce Recueil, Tome IX, p. 103 et suiv.

Digitized by Google

différence de son poids spécifique par rapport à celui du sel quadratique stable, l'auteur mettait surtout beaucoup de soin à la préparation de cristaux cubiques purs et volumineux contenant un maximum d'argent. Leur composition fut déterminée par titrage avec le sulfocyanure potassique.

Voici maintenant le résultat des expériences:

N°.	Poids du cristal en milligrammes.	Nombre de c.c. de la solution de KCNS (1 c.c. = 4.60 mgr. de $AgClO_3$).	Teneur en $AgClO_3$ en milligrammes.	Composition en centièmes.		Poids spécifique du cristal mixte (trouvé).	Poids spécifique du $AgClO_3$ régulier (calculé).
				Centièmes de $AgClO_3$.	Centièmes de $NaClO_3$.		
1	38.5	1.52	7.0	18.18	81.82	2.691	4.24
2	54.6	2.10	9.7	17.16	82.24	2.691	4.30
3	25.0	0.95	4.4	17.60	82.40	2.684	4.22
4	21.8	0.82	3.8	17.43	82.57	2.671	4.07
5	26.7	0.95	4.4	16.48	83.52	2.670	4.22
6	80.7	3.05	14.0	17.35	82.65	2.680	4.21
7	99.0	3.77	17.3	17.48	82.52	2.680	4.19
8	35.1	1.30	6.0	17.09	82.91	2.674	4.17
9	42.3	1.65	7.6	17.97	82.03	2.689	4.23
10	38.3	1.40	6.4	16.71	83.29	2.675	4.24
11	105.4	3.98	18.3	17.36	82.64	2.680	4.21
12	65.4	2.52	11.6	17.74	82.26	2.688	4.27
13	49.4	1.95	9.0	18.22	81.78	2.689	4.19
14	38.1	1.50	6.9	18.11	81.89	2.689	4.21
15	45.6	1.80	8.3	18.20	81.80	2.689	4.19

La moyenne de toutes les valeurs pour le p. s. du chlorate argentique contenu dans les cristaux mixtes est de 4,21; la différence entre ce chiffre et celui que M. Retgers avait trouvé pour le sel quadratique stable (4,40) est assez considérable pour qu'on puisse admettre l'existence d'une modification particulière instable dans les cristaux mixtes analysés, ayant un p. s. inférieur à celui du chlorate argentique stable.

Une série de déterminations avec les cristaux mixtes pauvres en argent donna les résultats suivants; le calcul du poids spécifique et du volume spécifique fut exécuté en

Digitized by Google

adoptant le chiffre trouvé 4,21 pour le poids spécifique du chlorate argentique régulier.

N°.	Poids du cristal mixte en milligrammes.	Nombre de c.c. de la solution de KCNS (1 c.c. = 4.60 mgr. de $AgClO_3$.	Teneur en $AgClO_3$ en milligrammes.	Composition en centièmes de $AgClO_3$.	Poids spécifique calculé.	Poids spécifique trouvé.	Différence des poids spécifiques.	Volume spécifique calculé.	Volume spécifique trouvé.	Différence des volumes spécifiques.
1	61.8	0.41	1.9	3.07	2.521	2.513	— 0.008	0.3966	0.3979	+0.0013
2	31.7	0.33	1.5	4.73	2.539	2.531	— 0.008	0.3939	0.3951	+0.0012
3	36.4	0.45	2.1	5.77	2.550	2.545	— 0.005	0.3921	0.3929	+0.0008
4	49.2	0.70	3.2	6.50	2.558	2.548	— 0.010	0.3909	0.3925	+0.0016
5	80.4	1.76	8.1	10.08	2.597	2.594	— 0.003	0.3851	0.3855	+0.0004
6	26.6	0.78	3.6	13.53	2.636	2.627	— 0.009	0.3793	0.3807	+0.0014
7	34.8	1.20	5.5	15.80	2.662	2.665	+ 0.003	0.3757	0.3752	—0.0005
8	105.4	3.93	18.3	17.36	2.680	2.680	0	0.3731	0.3731	0

La teneur maximum en chlorate sodique des cristaux prismatiques était de 28,5 pct. d'après l'analyse de l'auteur, faite sur des spécimens qui s'étaient formés à côté des cristaux cubiques.

2. Série isodimorphe $KClO_3$, $AgClO_3$.

En mélangeant les chlorates potassique et argentique en proportion de leurs poids moléculaires, on obtient par cristallisation un sel double $KAgCl_2O_6$. A côté de ce sel on n'observe jamais dans les cristallisations de composition différente que les cristaux isolés dn chlorate argentique et du chlorate potassique. Ces derniers contiennent parfois une quantité minime d'argent, comme l'auteur a pu s'en assurer en examinant une tablette limpide et irréprochable du sel en question; par la voie microchimique et par l'emploi du chromate potassique l'auteur réussit à produire une faible cristallisation de chromate argentique; par contre il n'a pu démontrer la présence du potassium dans les cristaux du chlorate argentique. Il est encore à remarquer que ce dernier sel et le sel double, quoique quadratiques tous deux, ne produisent pas de cristaux mixtes.

Digitized by Google

Dans les cristallisations obtenues en mélangeant les deux chlorates, on n'aura donc jamais à distinguer que le sel double et les deux sels simples. Le tableau suivant contient un aperçu des marques distinctives qui peuvent servir à cet effet:

Composition.	Forme cristalline.	Phénomènes à la lumière parallèle polarisée.	Phénomènes à la lumière polarisée convergente.
$KClO_3$	Tables minces monocliniques de contours rhombiques.	Extinction suivant les diagonaux. Couleurs de polarisation faibles.	Montrant seulement une partie de la figure d'interférence (une bande noire).
$KAgCl_2O_6$	Prismes quadratiques avec O P. Les petits échantillons forment souvent des tables quadrangulaires (|| O P) ou des tables triangulaires respectivement hexangulaires (|| P).	Les tables quadrangulaires restent opaques; les tables tri- ou rectangulaires s'éteignent parallèlement à un des côtés. Couleurs de polarisation vives.	Les tables quadratiques montrent la croix fixe avec anneaux concentriques, les tables tri- ou hexangulaires ne montrent qu'une bande noire.
$AgClO_3$	Prismes quadratiques gisant presque toujours sur les plans du prisme.	Extinction parallèle. Couleurs de polarisation vives.	Clair et obscur à tour de rôle.

3. Série isodimorphe $KClO_3$, $NaClO_3$.

Le même phénomène qui s'offre chez les azotates potassique et sodique se retrouve chez les chlorates des métaux alcalins. Ils cristallisent à l'état presque pur de leurs solutions mélangées et ils ne forment pas de sel double.

Que la pureté des cristaux n'est pas absolue, cela ressort du fait que les cubes irréprochables du sel sodique et les fragments purs qu'on obtient par la corrosion des parties impures contenaient une quantité très petite de potassium dont on peut prouver l'existence à l'aide de l'acide chloroplatinique.

La recherche du sodium dans le chlorate potassique ne donna, au contraire, aucun résultat bien positif à l'auteur.

En désaccord avec l'azotate potassique, le chlorate ne pro-

Digitized by Google

duit pas passagèrement la forme instable; il se forme toujours les tables monocliniques polarisants. Le chlorate sodique au contraire montre souvent à l'évaporation la formation de parties double-réfringentes qui cependant se changent vite en la modification ordinaire isotrope. Suivant le savant nommé ce phénomène prouve la formation passagère du chlorate sodique rhomboedrique.

4. Les autres chlorates alcalins.

Chlorate ammonique. Ce sel cristallise, suivant M. Wächter en fines aiguilles; sous le microscope ces aiguilles se présentent comme des tablettes presque quadratiques enchainées de manière à former des cordons rectilignes et des aiguilles dentelées, qui souvent peuvent atteindre une longueur considérable. Un phénomène semblable se rencontre pour le fer magnétique et l'azotate argentique. La forme fondamentale reste cependant toujours la table presque quadratique dont l'angle plan est de $85^1/_2°$. La forme extérieure et le caractère optique de ces tablettes sont tellement semblables à ceux du chlorate potassique (à angle plan de 80°) que M. Retgers n'hésite pas à considérer les deux sels comme isomorphes et déclare le chlorate ammonique monoclinique. Il est à regretter que l'examen approfondi physique et chimique des cristaux est à peu près impossible à cause de l'explosivité du sel sec.

Chlorates rubidique, césique et thallique. Quand on prépare les chlorates des trois métaux alcalins rares en dissolvant leurs carbonates dans l'acide chlorique, on obtient des aiguilles par l'évaporation; celles-ci cependant, examinées à l'aide du microscope, se présentent comme des tablettes rhombiques ou monocliniques allongées par un développement extraordinaire de deux pans parallèles. M. Retgers déduit des propriétés optiques de ces sels, propriétés tout à fait analogues à celles que présente le chlorate potassique, que les quatre chlorates de K, Rb, Cs et Tl sont isomor-

Digitized by Google

phes et appartiennent selon toute probabilité au système monoclinique. Un examen cristallographique approfondi est impraticable à cause de la petitesse des tablettes.

Chlorate lithique. Ce sel se présente sous la forme de longues aiguilles quand on évapore dans l'exsiccateur la solution préparée par le carbonate lithique et l'acide chlorique. M. Wächter[1]) lui attribue la composition de $LiClO_3 + {}^1/_2$ aq tandis que M. Retgers le tient pour anhydre, parce que les cristaux ne se troublent pas avant de fondre et que la masse fondue reste limpide à des températures très élévées, enfin parce que les aiguilles séparées de la substance cristalline étoilée qui reste après le refroidissement, présentent les mêmes propriétés optiques que les cristaux obtenus par cristallisation d'une solution. L'auteur déduit de ses observations optiques que le chlorate lithique est rhombique; il n'a pas réussi à obtenir les cristaux réguliers (tetraèdres et octaèdres) dont M. Troost fait mention.

Il est remarquable que le chlorate lithique diffère en ce qui concerne la nature des cristaux si entièrement opposée au chlorate sodique parce qu'en général on considère les sels de lithium isomorphes avec les sels de sodium.

M. Retgers conclut de là que l'isomorphisme est très souvent en défaut dans des cas où on l'aurait présumé et qu'il est précaire de faire des prophéties quant à l'existence de l'isomorphisme de substances très analogues [2]).

---

1) J. f. p. C. 30, p. 321.

2) M. Retgers dans une note ajoute à sa publication antérieure sur les azotates des éléments univalents quelques renseignements sur les sels doubles qui se forment à l'instar des composés $KAgAz_2O_6$ et $(NH_4)AgAz_2O_6$ en remplaçant le sel potassique par les sels de Rb, Cs et Tl. Ces sels doubles diffèrent des sels simples quant à la forme cristalline et aux propriétés optiques et sont si analogues en tout point au composé $KAgAz_2O_6$ que l'auteur n'hésite pas à les déclarer isomorphes avec eette combinaison et par conséquent monocliniques.

Digitized by Google

Abaissement remarquable du point de fusion par la formation de sels doubles dans la série des azotates alcalins,

PAR M. J. W. RETGERS [1]).

Dans une note ajoutée à son mémoire sur l'isomorphisme, M. RETGERS fixe l'attention sur le fait remarquable que les sels doubles formés par l'azotate argentique avec les azotates potassique ammonique et thalleux ont un point de fusion de beaucoup inférieur à celui des sels simples; en effet

l'azotate potassique	fond à	350°,
„ argentique	„ „	198°,
le sel double $KAgAz_2O_6$	„ „	125°,
l'azotate ammonique	„ „	152°,
le sel double $(AzH_4)AgAz_2O_6$	„ „	97°,
l'azotate thalleux	„ „	205°,
le sel double $TlAgAz_2O_6$	„ „	76°,

On se convainc facilement de ces différences du point de fusion, en chauffant sur un porte-objet un morceau du sel double à côté des cristaux des sels simples.

A. C. O.

Sur les dissolutions solides et sur la détermination du poids moléculaire des substances solides,

PAR M. J. H. VAN 'T HOFF [2]).

Dans la détermination du poids moléculaire par la méthode cryoscopique on rencontre parfois des anomalies qui s'ex-

1) J. f. physik. Chem. T. V. p. 451.
2) J. f. physik Chem. T. V. p. 322.

Digitized by Google

pliquent soit par une dilution insuffisante de la solution examinée, soit par la dissociation électrolytique lorsqu'on a affaire à des solutions aqueuses, soit enfin par l'existence de molécules doubles dans la solution (comme dans le cas des oximes et des acides). Une des anomalies, dont on n'a jusqu'ici donné aucune explication plausible, consiste dans le fait que les valeurs trouvées pour la dépression moléculaire à un état de dilution très avancé sont quelquefois beaucoup plus petites que celles qu'exige la théorie.

M. Van 't Hoff admet que ce genre d'anomalies trouve son explication par le fait que la substance qui se sépare par la congélation de la solution liquide, n'est pas formée de particules du dissolvant pur mais d'un complexe homogène et solide du dissolvant et du corps dissous, complexe auquel M. van 't Hoff à cause de la variabilité de la composition, donne le nom de solution solide.

En admettant cette définition, analogue à celle des solutions liquides, on peut distinguer plusieurs genres de solutions solides, p. e. les mélanges isomorphes, les cristaux mixtes de M. Lehman, les divers espèces de minéraux cristallisés colorés, dont la masse principale est incolore à l'état pur comme les quarz, les verres et les minéraux hyalins, la solution de l'hydrogène dans le palladium etc.

L'auteur fait ensuite ressortir l'analogie des solutions solides et liquides en tant que les phénomènes de diffusion se manifestent, quoiqu'à un degré plus faible, dans les corps solides aussi bien que dans les liquides. A ce sujet il fixe l'attention sur les remarquables expériences de M. Colson concernant le transport du carbone dans la masse du fer pendant la préparation de l'acier cémenté, celles de M. Violle sur la pénétration du carbone dans la masse de la porcelaine, sur la décomposition mutuelle (jusqu'à un certain degré) du sulfate barytique et du carbonate sodique secs et pulvérulent dans un mélange intime sous une compression considérable etc.

Suivant l'auteur il est très probable que les lois de la

Digitized by Google

pression osmotique sont aussi bien applicables aux solutions solides qu'aux solutions liquides. En effet la théorie et les expériences de M.M. Troost et Hautefeuille [1]) sur la solution de l'hydrogène dans le palladium, viennent à l'appui de cette supposition.

La diminution de la tension maximum semble également suivre les mêmes règles dans les deux cas, et l'on peut citer des faits précis qui démontrent que la tension maximum des substances solides diminue, quand elles se combinent avec d'autres matières pour former une solution solide. A ce sujet l'auteur cite les expériences de M. Hauer qui démontrent que des sels mixtes peuvent avoir une tension maximum inférieure à celle des sels intégrants. L'hyposulfate plombique très efflorescent perd jusqu'à un certain degré cette propriété par de petites quantités d'hyposulfate calcique ou strontique en mélange isomorphe; il en est de même de l'alun ferrique quand on le combine avec l'alun commun, du formiate cuivrique contenant du formiate barytique ou strontique etc.

Ce phénomène se retrouve dans la diminution de la tension de solution; les mélanges isomorphes se comportent conformément à la théorie. Ainsi par exemple, en mélangeant des solutions saturées d'alun ammonico-ferrique et de son analogue ammonico-aluminique, il se précipite un mélange isomorphe des deux sels doubles; il en est de même des aluns potassique et ammonique.

Il est à prévoir que l'importance pratique de la détermination du point de fusion pour la connaissance des poids moléculaires, se fera sentir de même quand il s'agit de solutions solides. De même que le point de congélation s'abaisse quand la substance liquide contient quelque matière dissoute, il devra monter au cas où une solution solide sera en contact avec la même combinaison à l'état liquide,

1) Ce R. 1874, p. 686.

Digitized by Google

Les deux phénomènes sont la conséquence du théorème que le point de fusion est la température où les tensions maximum de la substance à l'état liquide sont égales.

Le cas supposé dans sa forme la plus simple n'a cependant pas été observé et suivant M. VAN 'T HOFF il est à prévoir qu'il ne se réalisera pas; pour cela il faudrait qu'il existât une substance capable de dissoudre à l'état solide mais non pas à l'état liquide une autre substance quelconque.

Mais, si le phénomène signalé dans sa forme la plus simple n'est pas réalisable, on pourrait citer nombre de cas où le point de fusion d'un composé solide monte, par la présence d'un autre composé au même état d'agrégation; seulement il ne s'agit pas de véritables solutions solides mais des hydrates contenant un grand nombre de molécules d'eau. Les plus simples d'entre ces hydrates sont les composés $CH_3Br . 20 H_2O$ et $CHCl_3 . 18 H_2O$ fondant relativement à 1,5° C. et à 2° C.; en effet ces composés, en fondant, produisent de l'eau pure puisque le corps existant comme hydrate est insoluble dans l'eau. Quand il s'agit des hydrates de corps, solubles dans l'eau, la chose est un peu plus compliquée et cependant ce que l'on observe est conforme à ce qu'il faudrait attendre. Le point de fusion du phosphate $Na_2HPO_4 . 12 H_2O$ (30° C.) est à comparer non pas avec celui de la glace mais avec la température beaucoup plus basse où la glace fondrait en contact avec une solution de la composition $Na_2HPO_4 . 12 H_2O$. En général l'eau de cristallisation des hydrates serait comparable à la glace dont le point de fusion a monté considérablement au-dessus de 0° par la présence des corps qui y sont dissous.

Abordons maintenant une série d'observations qui, à ce qu'il semble, ont rapport à un pareil phénomène dans les solutions solides diluées. Plusieurs déterminations cryoscopiques de date récente ont donné des valeurs dont les divergences par rapport à celles qui sont déduites de la théorie, ne sont explicables qu'en admettant que le corps

Digitized by Google

qui s'est séparé pendant l'opération s'est combiné avec une partie du dissolvant.

M. van 't Hoff discute la question, quel sera l'effet de cette circonstance sur le point de fusion et arrive à la conclusion que, s'il se sépare une solution solide, le point de fusion sera plus élevé que celui du dissolvant et que par conséquent on trouvera une trop petite dépression. Or il est à prévoir que, si le corps solide est capable de se combiner avec la substance dissoute, il y aura un partage en proportion définie de cette dernière entre le dissolvant à l'état solide et le dissolvant à l'état liquide, comme c'est en général le cas quand on a affaire à deux dissolvants différents; les concentrations de la substance dissoute aux deux états d'agrégation seront donc proportionnelles ainsi que les diminutions de la tension. La conséquence de tout ceci c'est que la proportion entre la dépression observée et la dépression calculée d'après la théorie sera la même pour une concentration quelconque et que, en diluant progressivement, la dépression et sa valeur finale seront toujours également éloignées de la valeur normale. En cela la divergence dont nous parlons, diffère de celles qui sont l'effet de l'attraction moléculaire et de la dissociation.

Citons maintenant quelques faits qui viennent à l'appui de la supposition rapportée par M. van 't Hoff.

Pour la dépression du m-krésol, dissous dans la benzine, on trouve une dépression moléculaire de 48 au lieu de la valeur théorique 74; or M. Eykman a déjà fixé l'attention sur le fait qu'il est très difficile de séparer par cristallisation le phénol de ses homologues et qu'on peut faire cristalliser le m-krésol par le contact avec un morceau de phénol, ce qui prouverait l'isomorphisme des deux corps.

Le p-bromphénol, dissous dans le phénol, a une dépression moléculaire de 67 au lieu de 74; l'aldoxime dans l'acétoxime une dépression de 46,5 au lieu de 55; le thiophène dans la benzine montre une dépression de 34 au lieu de 53; or il est notoire que cette dernière substance n'aban-

Digitized by Google

donne pas le thiophène à la cristallisation, c'est à dire que les deux corps cristallisent ensemble.

En admettant la probabilité de l'analogie des solutions solides et liquides on peut se demander s'il ne serait pas possible de trouver des méthodes pour la détermination du poids moléculaire des composés solides.

A ce sujet M. VAN 'T HOFF remarque qu'en plusieurs cas on pourra déduire le poids moléculaire d'un composé solide de celui qui lui appartient à l'état dissous. Au cas où le composé dissous est en mélange isomorphe il ne pourra pas bien avoir à l'état isolé d'autre structure que le corps auquel il s'est combiné. Reste encore la question concernant le poids moléculaire du composé à l'état liquide; sa valeur sera située entre celle du corps à l'état solide et à l'état gazeux; elle leur égale en cas qu'elles soient égales entre elles.

Quant aux méthodes auxquelles on aura probablement recours dans l'avenir, elles appartiendront à deux groupes distincts, selon que les recherches auront pour objet la tension du corps dissous ou celle du dissolvant; le dernier cas embrasse les méthodes de M. RAOULT.

Si la recherche praticable encore avec les solutions solides a rapport à la tension du corps dissous, il s'agit seulement de savoir, si, conformément à la loi de HENRY, il y a proportionnalité entre la pression à l'état gazeux et la concentration de solution; en ce cas le corps dissous a la formule moléculaire du gaz libre. Comme application de ce principe M. VAN 'T HOFF déduit, des phénomènes observés avec l'hydrure de palladium, que l'hydrogène qui y est dissous a la formule H_2.

Une seconde méthode se rapporte à la proportion qui existe entre la concentration d'une solution solide et celle du liquide dans lequel elle s'est formée. Si le corps dissous

Digitized by Google

a le même poids moléculaire dans les deux états cette proportion doit de même être constante. Au cas, par exemple, où l'on voudrait connaître la constitution moléculaire du thiophène, cristallisant à l'état solide en combinaison avec la benzine, il faudrait déterminer la composition des cristaux qui se séparent de deux solutions, contenant du thiophène dissous dans la benzine en proportions définies.

Quoique cette méthode n'ait pas été appliquée jusqu'ici, elle pourra cependant, combinée avec celle qui va être mentionnée, servir à fixer jusqu'à un certain point, la formule moléculaire du thiophène solide cristallisé avec la benzine. Cette autre méthode consiste à rechercher, s'il y a proportionnalité entre les rehaussements du point de fusion et les teneurs en substance dissoute. Supposons que ce soit en effet le cas; on pourra alors admettre selon toute probabilité que le contenu des cristaux qui se séparent sera proportionnel à celui du mélange liquide, ce qui amènerait à admettre encore l'égalité du poids moléculaire aux deux états, liquide et solide. A la rigueur il ne resterait maintenant qu'à déterminer le poids moléculaire de la substance dissoute suivant une des méthodes données par M. Raoult, pour pouvoir fixer sûrement le poids moléculaire de la substance à l'état solide.

Remarquons que la proportionnalité dont nous venons de parler se trouve en réalité pour les solutions du thiophène dans la benzine et du m-krésol dans le phénol, comme le montre le tableau suivant:

Solutions de thiophène dans la benzine.

p. ct. (p).	Dépression.	Valeur normale $\frac{53}{15}$ p.	Rehaussement du p. de f. E.	$\frac{E}{p}$
0,847	0,34°	0,535°	0,195°	0,23
2,1	0,82°	1,325°	0,505°	0,24
2,84	1,085°	1,79°	0,705°	0,248
3,63	1,385°	2,29°	0,905°	0,249

Digitized by Google

Solutions de m-krésol dans le phénol [1]).

p. ct. (p).	Dépression.	Valeur normale $\frac{72}{108}$ p.	Rehaussement du p. de f. E.	$\frac{E}{p}$
0,912	0,403°	0,608°	0,205°	0,225
2,92	1,3°	1,947°	0,647°	0,222
10,96	4,8°	7,307°	2,407°	0,22

Il est donc très probable que la constitution moléculaire du thiophène est la même que celle de la benzine et que le même cas se présente pour le m-krésol et le phénol.

A. C. O.

Sur l'essence des feuilles de Bétel,

PAR M. J. F. EYKMAN [2]).

L'étude suivante fait suite à un travail préliminaire publié antérieurement [3]) concernant quantité de plantes, et parmi celles-ci les feuilles de Chavica Betle Miq. = Piper Betle L, connues à Java sous le nom de Siri.

Par la distillation avec de l'eau il passait une essence, ayant l'odeur et la saveur caractéristique des feuilles de Bétel. Traitée avec une lessive de potasse une partie fut dissoute, et l'acide sulfurique dilué précipitait un phénol d'une couleur brunâtre. Comme point d'ébullition l'on trouva 235°—240°, et comme poids spécifique 1,0236 à 27°.

---

1) Communication privée de M. EYKMAN à M. VAN 'T HOFF.

2) D. Ch. Ges. **22**, 2736 (1889).

3) HAARLMAN's Tijdschr. v. Pharm. April—Mei, 1887; Ann. du Jard. bot. de Buitenzorg, 1888.

Digitized by Google

L'essence exempt du dit phénol donnait en la fractionnant surtout des produits liquides entre 175°—190° et 255°—265°.

Il résulte de ces recherches que ces produits forment un para-allylphénol ou chavicol: $C_6H_4 < \begin{matrix} OH\,(1) \\ C_3H_5\,(4) \end{matrix}$, une espèce de terpène citrénique et un sesquiterpène. Lorsque l'auteur en fit communication au congrès des Naturalistes à Cologne, section de Pharmacie, M. E. Schmidt fit remarquer, que la maison sociale Schimmel et Co. à Leipsic dans leurs communications commerciales en donne un autre résultat; les produits de l'essence de Bétel donnaient de l'eugénol et un hydrocarbure indifférent. Peu de temps après, la maison Schimmel et Co. annonçait que l'eugénol peut être transformé dans un isomère: $C_6H_3 \begin{matrix} OCH_3\,(1) \\ OH\,(2) \\ C_3H_5\,(4) \end{matrix}$ résultant des recherches de M.M. Bertram et Gildemeister [1]) chimistes de la dite maison. C'est pourquoi l'auteur donne dans ce Mémoire une description in extenso de son étude sur la dite essence, et particulièrement du chavicol. Ce corps, isolé d'après la méthode déjà indiquée plus haut, fut de nouveau dissous dans de la potasse en solution aqueuse; cette solution traitée avec de l'éther et le phénol mis en liberté par de l'acide sulfurique, dissous après dans de l'éther; cette solution lavée avec de l'eau, l'éther éliminé par distillation, et enfin fractionnée, la plus grande partie passait entre 235°—241° (non corrigé); cette partie fut fractionnée de nouveau, et ce qui distillait à environ 237° déclaré comme étant chimiquement pur. Le chavicol forme un liquide incolore, peu soluble dans l'eau; cette solution se colore en bleu par le perchlorure de fer, la coloration est détruite par la présence d'alcool. Pour le poids spécifique on trouva 1,041 à 13° et 1,034 à 22°.

En l'oxydant par du permanganate de potassium, l'auteur n'obtenait que de l'acide oxalique. L'analyse élémentaire

1) J. f. pr. Ch. Bd. 39, 1889.

Digitized by Google

conduit encore à la formule $C_9H_{10}O$ (voir plus haut), que l'on considère comme formule moléculaire, comme l'auteur le démontrait par la méthode de cryoscopie (car on trouva pour la dépression moléculaire 73,8 et 74,6 avec du phénol ordinaire; pour un maximum de dilution 70—75), et par la densité de la vapeur (on trouva 65,8 et 67,4 au lieu de 67).

L'auteur donne aussi les indices de réfraction pour α, β et γ hydrogène (H_α, H_β et H_γ) et pour la raie D du sodium, et calcule avec ces données la réfraction moléculaire en faisant usage des formules [1]) $(A - 1)\,MV$, $\left(\frac{A^2 - 1}{A^2 + 2}\right) MV$ et $\left(\frac{d^2 - 1}{d^2 + 2}\right) MV$; pour le contrôle calculé en partant de certaines constantes de M.M. Brühl [1]) et Conrady [2]).

L'action antiseptique du chavicol fut comparée avec celle du phénol ordinaire et de l'eugénol, puis l'on opéra sur diverses sortes de bactéries; le chavicol se montrait le plus vénéneux.

Avec de l'iodure d'éthyle et une solution alcoolique de potasse M. Eykman réalisait la formation de l'éthylchavicol $C_9H_9O \cdot C_2H_5$, donnant par oxydation un corps cristallin, peut-être l'acide para-éthoxylbenzoïque. On déterminait le poids moléculaire et la réfraction moléculaire de la même manière que pour le chavicol.

En suivant la même méthode, l'auteur formait le méthylchavicol $C_9H_9O \cdot CH_3$, donnant par oxydation l'acide anisique; le chavicol est donc bien $C_6H_4 < {OH\,(1) \atop C_3H_5\,(4)}$.

On isola de l'huile de Bétel un terpène, qui a probablement la formule moléculaire $3\,C_5H_8 = C_{15}H_{24}$, contrôlée par la méthode cryoscopique. Dissous dans de l'acide acétique, il donne une coloration en bleu avec du brome. Il y aura encore beaucoup d'autres substances dans cette essence,

---

1) Voir Ann. Ch. Ph. 235, 35.

2) Voir Z. f. phys. Chem. III (3), 226.

Digitized by Google

mais celles-ci ne sont pas analysées. Restait à connaître la structure du groupe C_3H_5 du chavicol et dérivés. Le méthylchavîcol $C_6H_4<^{OCH_3\,(1)}_{C_3H_5\,(4)}$ étant isomère avec l'anéthol $C_6H_4<^{OCH_3\,(1)}_{C_3H_5\,(4)}$, dont le groupe C_3H_5 est probablement $-CH=CH-CH_3$, le chavicol s'oxydant difficilement, la la chance sera assez grande d'après l'auteur, que dans ce phénol le groupe C_3H_5 est de l'allyle $-CH_2-CH=CH_2$, comme c'est le cas pour l'eugénol. Il a donné plusieurs arguments pour cette manière de voir, se basant surtout sur quelques constantes optiques du méthylchavicol et de l'eugénol, comparées avec celles de l'anéthol et de l'iso-eugénol (contenant le groupe propényle $-CH=CH-CH_3$), concernant la réfraction et la dispersion. M. Eykman en conclut surtout, que généralement la dispersion est plus grande pour des composés contenant le groupe propényle, et plus petite pour des isomères avec l'allyle; de même les indices de réfraction n_α jusqu'à n_γ sont plus grands dans le premier cas que dans le second. M. Eykman a contrôlé ce résultat au safrol [1]) (Shikimol) d'après lui $C_6H_3 . O_2CH_2 . C_3H_5$ (1 : 2 : 4), et l'isosafrol. En vue de la dispersion $\left(\frac{H_\gamma - H_\alpha}{d}\right)$, le safrol contiendrait le groupe allyle, et l'isosafrol celui du propényle. L'auteur donne ensuite une Table de la dispersion des dérivés d'allyle et de propényle, pour mieux faire ressortir cette conception. Il relève le fait bien connu, qu'on n'est pas en état jusqu'à présent d'éliminer d'une manière décisive la dispersion des indices de réfraction, la formule de Cauchy n'étant pas suffisante à cet égard.

Il donne à la fin de ce Mémoire une étude sur le phénol de la maison Schimmel et Co, analysé par M.M. Bertram et Gildemeister, qui auraient démontré, que l'éther méthylique

---

1) Voir Ce Recueil IV, 1.

Digitized by Google

de ce phénol est identique avec celui de l'eugénol, de sorte que le groupe C_3H_5 est ici l'allyle (ce phénol fut isolé de feuilles siamésiques sêches du Bétel). Aussi l'auteur en détermine des mêmes constantes optiques, qui mènent à ce résultat. Cela posé, on a d'après l'auteur [1]: à considérer le chavicol = p-oxyallylbenzol = $C_6H_4 . OH . C_3H_5$ (1 : 4);

phénol (de B. et G.) = o-méthoxychavicol = o-méthoxy-p-oxyallylphénol = $C_6H_3 . OCH_3 . OH (1 : 2 : 4)$; C_3H_5

eugénol = o-oxyméthylchavicol = m-oxy-p-méthoxyallylbenzol = $C_6H_3 . OH . OCH_3 (1 : 2 : 4)$. C_3H_5

E. M.

Sur la transformation de dérivés d'allyle en ceux de propényle, leur dispersion et réfraction,

PAR M. J. F. EYKMAN [2]).

Ce travail a une relation intime avec les recherches antérieures [3]), ayant pour but en partie de faire ressortir la différence en dispersion et réfraction dans des métamères avec les groupes d'allyle ou de propényle; l'auteur vient d'en faire l'application sur diverses substances, en commençant par la cubébine. En partant de la formule de structure $CH_2H_2 . C_6H_3 . C_3H_4 . OH (1 : 2 : 4)$ (se basant sur certaines réactions), l'analogie avec le safrol serait assez grande, dont la structure est d'après l'auteur [4]) $C_6H_3 . O_2CH_2 . C_3H_5 (1 : 2 : 4)$.

---

1) Voir aussi: D. Ch. Ges. 22, 862 et l'extrait suivant.
2) D. Ch. Ges. 22, 855 (1890).
3) Voir ce Recueil. T. 9. p. 24.
4) Voir l'extrait précédent.

Digitized by Google

L'activité optique de la cubébine fait adopter un carbone asymétrique, de sorte qu'on pourrait poser la formule:

$$C_6H_3 . CH_2O_2 . \underset{\underset{OH}{|}}{CH} . CH : CH_2.$$

L'auteur trouvait la dispersion relativement bien petite, mais trop petite. Le poids moléculaire fut déterminé par la cryoscopie, ce qui conduit à un dédoublement de la formule donnée plus haut (la densité de vapeur n'était pas à déterminer). La formule de structure peut être par conséquent p.e. celle qui suit:

$$\begin{array}{l} CH_2O_2 — C_6H_3 — CH . OH — CH — CH_2 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \qquad\quad | \\ CH_2O_2 — C_6H_3 — CH . OH — CH — CH_2. \end{array}$$

De même l'apiol et l'isapiol furent étudiés. La densité de la vapeur d'apiol en faisait connaître le poids moléculaire, et par voie de cryoscopie on contrôla le poids moléculaire de l'isapiol, répondant tous deux à la formule moléculaire $C_{12}H_{14}O_4$.

La dispersion spécifique $\left(\frac{\Delta}{d}\right)$ de ces métamères est relativement petite. En comparant les dispersions comme telles (sans division par la densité), on pourrait être tenté de considérer l'apiol comme contenant le groupe d'allyle, et l'isapiol comme étant un dérivé propénylique.

En suivant la méthode de Von Gerichten [1]) (avec l'apiol), M. Eykman traitait le safrol, l'éther méthylique et éthylique de l'eugénol, l'éthylchavibétol (l'auteur nomme ainsi le phénol de B. et G.) avec de la potasse alcoolique en chauffant, et les transforma de cette manière en dérivés propényliques; c'est à dire le safrol en isosafrol, les éthers d'eugénol dans ceux d'iso-eugénol, et l'éthyl-chavibétol dans son métamère l'éthyl-isochavicol (d'après M.M. Bertram et Gildemeister [2]) l'éther méthylique du chavi-

1) D. Ch. Ges. 9, 1477.
2) Voir l'extrait Recueil.

Digitized by Google

bétol serait identique à celui de l'eugénol). C'est ainsi que l'éther méthylique du chavicol $C_6H_4 . OH . CH_2 . CH : CH_2$ (1 : 4) fut transformé en anéthol $C_6H_4 . OCH_3 . CH : CH . CH_3$ (1 : 4).

Le poids moléculaire fut déterminé par la cryoscopie (de cubébine, d'isapiol, voir plus haut) d'isosafrol, de méthyliso-eugénol, de l'éthylisochavibétol et d'éthyliso-eugénol, et trouvé conforme aux formules proposées. De tous ces corps l'auteur détermina de même les indices de réfraction, et renouvella la détermination de ces constantes avec le chavicol [1]) etc., avec un Goniomètre N°. 2 (Fuess, Berlin). De ces données on obtient un aperçu avec addition de la réfraction moléculaire, et de la dispersion comme telle et spécifique. Les dérivés propényliques ont en général une réfraction et dispersion plus grande, que ceux de l'allyle, sans que ces constantes dépendent directement de la densité. Il y a plus de concordance entre les réfractions moléculaires trouvées et celles qui sont calculées avec les constantes [2]), d'après l'auteur, en éliminant autant que possible la dispersion, et la A_2-formule s'y prête le mieux. Enfin l'auteur insiste sur l'importance de la transformation isomérique par la potasse alcoolique, tant pour la chimie pure, que pour la chimie technique.

E. M.

---

1) D. Ch. Ges. 22, 2736; voir aussi le Recueil.
2) D. Ch. Ges. 22, 2736, voir aussi l'extrait précédent.

Digitized by Google

Appareil pour déterminer la densité de vapeur à pression basse,

PAR M. J. F. EYKMAN [1]).

D'après la méthode de GAY LUSSAC–HOFMANN–MEYER, on part d'une quantité connue de la substance, on la transforme en vapeur, et l'on dose le volume de celle-ci. M. EYKMAN en détermine la pression, qui se fait connaître par un manomètre (divisé en mm. et calibré) à mercure (recourbé en bas à la partie ouverte), en communication avec l'appareil, ayant pour partie essentielle un grand tube (voir la Figure dans l'original). La substance en question se trouve dans un petit tube scellé, tombant (en tournant un robinet) et se brisant au fond du grand tube, chauffé à la température voulue. On peut peser le mercure qui s'est écoulé, et en déduire la pression exercée par la substance en se transformant en vapeur. La pression nécessaire dans l'appareil avant l'expérience, se fait en vidant d'abord le grand tube avec une pompe à air, et en introduisant ensuite l'hydrogène (sec) en quantité telle, que la dite pression se manifeste (au moyen de l'hydrogène et de la pompe, le grand tube est privé de tout trace d'eau). Pour faire connaître la densité de la vapeur, il faut encore savoir le volume du tube en chauffant, etc. (voir encore l'original).

L'auteur donne plusieurs déterminations avec cette méthode (en partie de corps étudiés par lui, comme le chavicol [2]), etc.); les résultats étaient assez satisfaisants.

Il va sans dire, qu'avec le même appareil on peut déterminer aussi la densité de vapeur en suivant la méthode de M. V. MEYER, savoir en opérant à pression ordinaire, et en mesurant le volume (p. e.) d'air expulsé. E. M.

1) D. Ch. Ges. **22**, 2754 (1889).

2) Voir ce Recueil T. 9, p. 291.

Digitized by Google

Contribution à la connaissance des combinaisons du groupe $C_2N_2O_2$,

PAR M. A. F. HOLLEMAN [1]).

L'auteur a fait une étude de la réaction du chlorure de benzoyle sur le fulminate de mercure. Mélangés en poids presque égaux, ils réagissent l'un sur l'autre à une température un peu basse, et la réaction est terminée après quelques jours. Il se présente alors une masse de couleur grisâtre. Humectée avec de l'eau, il se dégage du bioxyde de carbone. Il fut filtré, lavé avec de l'eau froide, puis la masse traitée avec de l'eau chaude. Ce qui reste insoluble, se dissout pour la plus grande partie dans de l'acide acétique glacial bouillant, cette solution donnait un corps cristallisant en de belles aiguilles. Tant l'analyse de ce composé, que le poids moléculaire, déterminé par voie cryoscopique (en dissolvant le corps dans de l'acide acétique glacial et du phénol); de même, que les produits formés par de l'acide sulfurique et avec de la lessive de potasse, caractérisent cette combinaison comme étant de la dibenzoylurée. M. HOLLEMAN ne saurait dire dès à présent, si cette urée substituée est symétrique ou asymétrique; et se propose de poursuivre ces recherches, aussi dans le but d'approfondir la structure de l'acide fulminique, plus que ce n'est le cas dans l'état actuel de nos connaissances.

E. M.

---

1) D. Ch. Ges. 23, 2998 (1890).

Digitized by Google

Préparation et propriétés des éthers éthyliques sodiumacétylacétique et sodiuméthylacétylacétique,

PAR M. ELION [1]).

L'auteur revient encore une fois de plus sur ce sujet, traité il y a quelques années [2]), par suite d'une communication de M.M. Otto et Rössing. Car ces chimistes ont recommandé pour la préparation de l'éther éthylique sodiumacétylacétique sec une méthode, qui d'après M. Elion ne donne pas le résultat cherché. La méthode au contraire proposée par l'auteur, donne un produit exempt d'eau (et d'alcool). Aussi l'hydrate du dit éther éthylique de la combinaison sodique ne perdrait pas son eau, étant placé sous un exsiccateur avec de l'acide sulfurique comme le prétendent ces chimistes, mais une lente décomposition aurait lieu. L'auteur croit de même devoir refuter une remarque faite par M. Arthur Michael. D'après ce chimiste l'éther éthylique sodiumacétylacétique (sec) étant soluble dans de l'éther abs. présenterait un autre état de ce composé. Mais il n'en est rien suivant M. Elion, la solubilité dans l'éther absolu est plutôt un critérium de pureté. Aussi ce corps peut être préparé avec de l'éthylate de soude d'après la méthode de Conrad-Limpach, en éliminant l'alcool à pression réduite. C'est pourquoi M. Elion est d'avis, que la réaction étudiée par M. Michael, savoir avec de l'éther éthylique de l'acide chlorocarbonique, est à refaire, ce chimiste ayant travaillé avec la combinaison sodique insoluble dans l'éther, et d'après l'auteur cette combinaison ne saurait être exempte d'eau d'après les données dont on peut disposer à présent. E. M.

---

1) D. Ch. Ges. 23, 3123 (1890).

2) Voir ce Recueil, Tom. I, p. 33, 203; Tom. III, p. 231.

Digitized by Google

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Sur la préparation et la sublimation du trichlorure d'antimoine,

PAR M. C. HENSGEN.

I. Préparation.

Pour des travaux dont j'ai l'intention de communiquer sous peu le résultat il me fallait une grande quantité de trichlorure d'antimoine pur. Je me suis servi pour l'obtenir du procédé suivant qui présente plusieurs avantages sur celui qui est en usage jusqu'à présent.

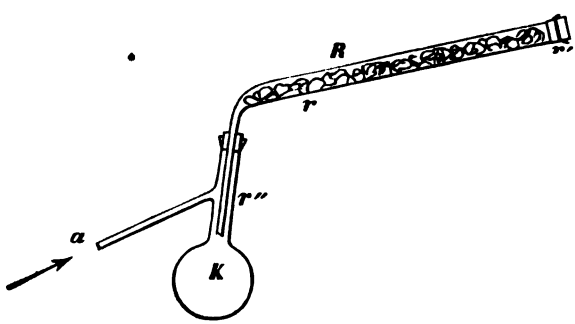


Fig. 1.

Dans un ballon pour distillation K fig. 1, à très long col

Digitized by Google

(qui sert plus tard aussi pour la distillation) plonge le bout étiré jusqu'à un diamètre intérieur de ± 8 mm., et recourbé d'un tube R, en verre facilement fusible, d'un diamètre intérieur d'environ 15 mm., d'une épaisseur de verre de 1,5 à 2 mm. La longueur $r r_{,}$ du tube qui convient le mieux est de 60—70 cm. Le bout étiré $r_{,,}$ est fixé dans le col du ballon au moyen d'un bouchon perforé, fermant en même temps celui-ci, et y plonge presque jusqu'à la boule. On remplit le tube de de r à $r_{,}$ avec d'assez gros morceaux d'antimoine, sans trop les tasser, et à l'extrémité $r_{,}$ on met un bouchon qui ne le ferme pas complètement. L'appareil est placé de telle sorte que le tube $r r_{,}$ soit un peu incliné vers le ballon. Le tube repose sur un corps mauvais conducteur de la chaleur, qui en même temps empêche des courants d'air trop forts autour du tube. Les rigoles en terre réfractaire d'une grille à combustion se prêtent plus spécialement à cette fin et si on s'en sert il n'arrive presque jamais qu'un tube se casse.

On fait entrer par le tube latéral a, soudé au ballon K, un bon courant de chlore sec. D'abord des vapeurs du chlorure, entraînées par l'air de l'appareil, se dégagent à l'extrémité non complétement fermée $r_{,}$; plustard, si le courant de chlore n'est pas trop rapide, tout le chlore est absorbé et la marche de la réaction se règle elle même. Puisque le chlore va au devant de l'antimoine et que le produit chloré ne peut en envelopper les morceaux, on obtient une complète absorption du chlore.

A mesure que le courant de chlore devient plus rapide la quantité de trichlorure qui coule (puisqu'il est chauffé

---

1) Le procédé correspond à celui dont ont se sert ordinairement pour la préparation de l'iodure d'éthyle; mais il a sur celui-ci l'avantage que l'antimoine n'arrive dans le ballon que sous forme de produit chloré, tandisque dans la préparation de l'iodure d'éthyle, l'iode libre arrive facilement en grande quantité dans le ballon où il donne lieu à une réaction violente.

Le tétrachlorure d'étain se laisse aisément préparer de la même façon.

Digitized by Google

au-dessus de sa température de fusion) à la rencontre du chlore devient plus grande; aussi n'a t'on pas à craindre que le bout étiré du tube s'obstrue, puisque le trichlorure se transforme là en pentachlorure, en se combinant à deux atomes de chlore. Si le col du ballon est assez long et si le bout étiré du tube le traverse entièrement, le bouchon qui ferme l'orifice du ballon et par lequel passe le tube n'est que peu attaqué.

Si l'on entretient suffisamment le courant de chlore, l'appareil fonctionne de lui-même; on n'a qu'à faire avancer de temps en temps les morceaux d'antimoine qui sont attaqués à *r* et à en introduire quelques autres.

Le contenu du ballon est chauffé plustard avec des morceaux d'antimoine et à la fin, pour décomposer le reste du pentachlorure, avec de l'antimoine pulvérisé.

---

2. Sublimation de $SbCl_3$.

Au moyen du trichlorure, purifié par distillation fractionnée, on peut obtenir d'une façon très simple un magnifique produit sublimé.

Ce n'est que sous cette forme que j'ai pu en peser très exactement de petites quantités. Tous ceux qui ont travaillé avec le trichlorure d'antimoine savent que c'est un corps difficile à manier, non seulement à cause de sa propriété caustique très forte et de son hygroscopicité extraordinaire mais aussi parce qu'il s'oxyde très facilement.

J'ai opéré de la façon suivante pour obtenir le trichlorure sublimé.

Dans un ballon pour distillation K fig. 2, d'une capacité de $1^1/_2$ à 2 litres, placé sur un bain-marie, on verse une quantité de $SbCl_3$ telle que le liquide soit entièrement entouré par les vapeurs d'eau; le col du ballon est incliné

Digitized by Google

vers le bas. Le col coupé entre dans le récipient *r* au moyen d'un bouchon qui tient bien. Le tube *a* soudé au ballon K

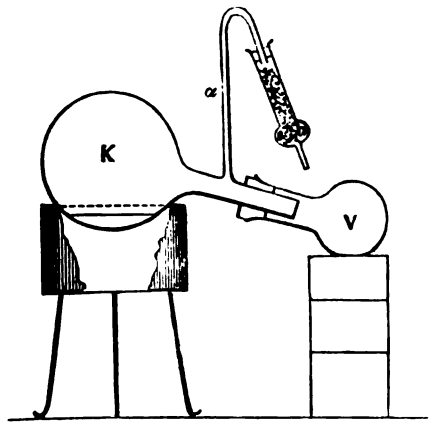


Fig. 2.

est recourbé et muni d'un tube à chlorure de calcium ou d'un tube en U contenant un peu d'acide sulfurique.

En chauffant le bain-marie et en refroidissant la partie supérieure libre du ballon (au moyen d'un morceau de papier à filtrer sur lequel coule goutte à goutte de l'eau froide) le trichlorure se dépose contre la paroi froide sous forme de longs cristaux lancéolés.

Lorsqu'une assez grande quantité de cristaux s'est formée on laisse lentement refroidir le ballon sans le toucher. Le trichlorure fondu se solidifie et seulement une petite partie des cristaux sublimés se détache et tombe au fond. On détache ensuite par faibles secousses les cristaux sublimés et en inclinant l'appareil on les fait entrer par le col du ballon dans le récipient. Après, on remet l'appareil dans la position première et on chauffe de nouveau. Dans une journée on peut se procurer sans peine deux cents grammes du trichlorure sublimé, qu'on transporte facilement du récipient dans un flacon pour peser etc.

Digitized by Google

Appareil pour dessécher, purifier et absorber les gaz et les vapeurs,

PAR M. C. HENSGEN.

L'appareil que j'ai construit pour l'obtention de grandes quantités de gaz chlorhydrique sec, lors de mes travaux sur l'action de ce gaz sur les sulfates, m'a rendu des services réels pendant plusieurs années et présente des avantages sur les autres appareils dont on se sert ordinairement. Le principe sur lequel il se base est le même sur lequel reposent tous ceux qui ont été reconnus depuis longtemps comme les meilleurs, dans l'industrie chimique, et dont toutes les formes et les variations, même les plus récentes, peuvent être rapportées à un même type, celui de la tour connue de Glover. Il s'agit pour tous ces appareils servant à absorber des gaz : 1°. de faire couler le liquide absorbant à la rencontre du gaz ou de la vapeur; 2°. de mettre par cela, le gaz à son entrée en contact avec le liquide presque saturé, à sa sortie au contraire avec le liquide tout frais; 3°. de faire présenter au gaz par le liquide, pendant tout le temps de son action, la plus grande surface possible. Mon appareil présente en outre l'avantage qu'il est facile à intercaler partout, puisqu'il ne prend sur la table de travail que la modeste place de ± 2 décimètres carrés.

Digitized by Google

Grâce à la figure ci-jointe une courte déscription suffira. Le gaz entre par le tube E, parcourt de bas en haut le tube à absorption R et se dirige par le tube à jonction *v* à T dans le tube abducteur par lequel il sort en A de l'appareil à la même hauteur où se trouve l'ouverture d'entrée. L'entonnoir à séparation F, dont l'extrémité sous le robinet est étirée en pointe, sert à contenir le liquide absorbant, qui tombe goutte à goutte dans le tube à absorptiou R. Parce que l'espace au dessus du liquide absorbant en F communique avec le tube à absorption R, au moyen du tube Tv_1, le liquide, au-dessus et au-dessous du robinet, se trouve sous la même pression [1]).

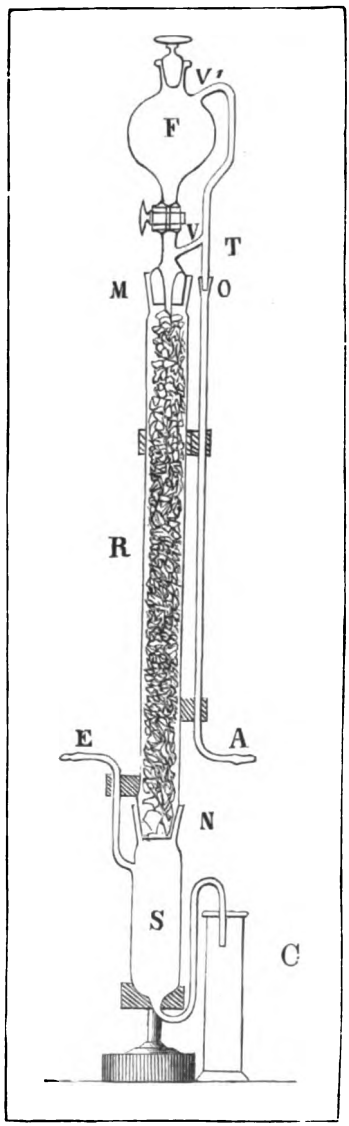


Fig. 3.

Le liquide, dont l'action est épuisée, se rassemble en S et de là on peut l'éloigner, soit au moyen d'un robinet soudé au fond de S, soit au moyen d'un siphon, comme l'indique

1) Dans mes appareils à dessiccation la jonction *v* se trouve au dessus de la pointe étirée de sorte que le gaz montant doit passer par elle. Cela n'empêche pas que l'acide sulfurique coule par la même pointe si celle-ci n'est pas trop étroite et si elle a été coupée obliquement, puisque l'acide sulfurique ne coule que contre la paroi.

Digitized by Google

la figure, et par lequel il découle de temps en temps de soi-même.

Au commencement mon appareil était composé tout d'une pièce, mais depuis que la maison Geissler Nachfolger à Bonn a introduit dans le commerce des jonctions en verre usé, j'ai construit l'appareil représenté dans la figure, qui est facile à démonter en M, N et O de sorte qu'on peut nettoyer les quatre pièces.

Si le gaz sortant de l'appareil est employé dans des expériences où il a à surmonter une pression telle que tout le liquide serait expulsé par S et que le gaz s'échapperait par C on peut très bien l'en empêcher en placant C dans le mercure ou dans un autre liquide.

Il va de soi qu'on peut se servir aussi de l'appareil pour séparer deux gaz.

Je remplis le tube à absorption (si l'acide sulfurique est le liquide absorbant) avec des fragments de verre très gros et d'un verre pas trop mince, tout en ayant soin de ne pas trop les tasser. De petits et minces fragments s'attachent trop ensemble et diminuent la surface. On se trompe en croyant qu'en remplissant le tube de fragments de plus en plus petits, on agrandisse dans la même mesure la surface, comme l'indique la théorie. C'est par cette raison aussi, que je n'ai pas employé les perles de verre, dont on se sert beaucoup, et qu'Emmerling recommande pour le remplissage d'un pareil tube à absorption (Chemiker Zeitung 9, 264); par leur emploi la résistance offerte au courant de gaz dans le tube à absorption est inégale en divers points, de sorte que le gaz choisit des chemins déterminés par où il passe trop vite, tandisque avec de gros fragments de verre peu tassés tout le tube est rempli du gaz qui entoure les fragments humides et peut rester plus longtemps à la même place.

Quant aux dimensions, il suffit pour de petites quantités

Digitized by Google

de gaz et un faible courant, d'un tube à absorption R large de trois long de 20 centimètres. Pour de plus grandes quantités et un courant plus rapide je me sers d'un tube de même largeur, long de 40 cm. [1]).

---

1) La maison Dr. Geissler, Nachfolger à Bonn fabriquera ces appareils.

Digitized by Google

EXTRAITS.

Sur la structure de l'acide fulminique,

PAR M. A. F. HOLLEMAN [1]).

L'auteur avait déjà fait connaître dans un Mémoire antérieur [2]) la dibenzoylurée comme produit de la réaction du chlorure de benzoyle sur le fulminate de mercure, toutefois sans pouvoir se prononcer quant à la question, si ce corps est symétrique ou asymétrique, M. ROLAND SCHOLL [3]) s'étant déclaré en attendant pour la structure symétrique de ce dérivé d'urée. Afin de résoudre cette question par l'expérience, ce qui n'avait pas été fait par M. R. SCHOLL, l'auteur continua ses recherches concernant l'action de l'aniline sur la dibenzoylurée (voir en haut). Les produits de la réaction, en chauffant, furent la diphénylurée symétrique (s. diphénylurée) et la benzamide, formées d'après l'équation suivante:

$$CO(AzH . CO . C_6H_5)_2 + 2\,(AzH_2 . C_6H_5) =$$
$$= CO(AzH . C_6H_5)_2 + 2\,(AzH_2 . CO . C_6H_5);$$

1) D. Ch. Ges. **23**, 3742 (1890).
2) l. c. **22**, 2998 (1890).
3) l. c. **23**, 3505 (1890).

Digitized by Google

et relativement peu de benzanilide, formée ainsi:

$$AzH_2 . CO . C_6H_5 + AzH_2 . C_6H_5 = C_6H_5 . CO . AzH . C_6H_5 + AzH_3.$$

D'après M. Holleman la dibenzoylurée asymétrique (as-dibenzoylurée) produirait bien avec l'aniline les mêmes produits de décomposition, mais la benzamide et la benzanilide prendraient naissance par suite de la formation d'abord de dibenzamide, qui avec l'aniline donnerait de la benzamide et de la benzanilide en quantité équimoléculaire, ou seulement de la benzanilide.

M. Holleman est d'avis, que les produits de décomposition du fulminate de mercure connus à présent, trouvent une explication, en considérant l'acide fulminique comme un corps tautomérique de nature spéciale, se laissant représenter par les formules de M. Kekulé ($H_2C . CAz . AzO_2$) et de M. Steiner $\begin{pmatrix} CAzOH \\ CAzOH \end{pmatrix}$ avec la formule $\begin{matrix} HCAzO \\ HCAzO \end{matrix}$ comme état transitoire. E. M.

Communication du Laboratoire chimico-pharmacologique du Jard. Bot. de Buitenzorg (Java),

par M. M. GRESHOFF [1]).

L'auteur a isolé plusieurs produits de plantes diverses dont l'étude serait à considérer tout-à-fait comme étant préliminaire, et servant plutôt pour stimuler à des recherches plus spéciales. C'est ainsi que M. Greshoff isolait des feuilles de Papaya (Carica Papaya L.) un corps cristallin, d'après lui une base végétale et nommée Carpaïne. L'auteur donne

1) D. Ch. Ges. **23**, 3537 (1890).

Digitized by Google

en outre quelques résultats de ses recherches sur des Légumineuses des Indes, puis des genres d'Apocynées des Indes Néerlandaises contenant des alcoloïdes; suivent celles de ses recherches concernant le Cerbera Odollam Hamilt, et son étude sur la Lauro-tétanine, qui serait le principe toxique de quelques Lauracées.

Ces communications préliminaires se terminent en donnant quelques faits ayant égard à la présence de l'acide cyanhydrique comme tel dans le règne végétal, notamment dans quelques genres d'Aroïdées et de Bixinées.

E. M.

Digitized by Google

BLANK

Digitized by Google

TABLE ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS.

B.

Pages.

Bruijn (C. A. Lobry de). Contributions à la connaissance des corps aromatiques nitrés.
I. Sur le trinitrobenzène dissymmétrique (1, 2, 4) . . . 184
II. Sur la transformation de l'orthochloro- et orthobromonitrobenzène en orthonitroanisol et orthonitrophénétol. 197
III. Sur la formation du dinitrophénol symétrique . . . 208
IV. Sur la substitution directe dans la série aromatique . 210

D.

Dekkers (P. J.). Le glycol tétraméthylénique 92
Deventer (Ch. M. van) et Reicher (L. Th.). Sur la formation des sels en solution alcoolique. 155
Dorp (W. A. van). Voyez: S. Hoogewerff et W. A. van Dorp.

E.

Elion (H.). Préparation et propriétés des éthers éthyliques sodiumacétylacétique et sodiumméthylacétylacétique . . . 300
Eykman (J. F.). Sur l'essence des feuilles de Bétel 291
—— Sur la transformation de dérivés d'allyle en ceux de propényle, leur dispersion et leur réfraction 295
—— Appareil pour déterminer la densité de vapeur à pression basse 298

Digitized by Google

F.

Pages.

FRANCHIMONT (A. P. N.) et KLOBBIE (E. A.). Action de l'acide azotique sur l'éther méthenyltricarbonique 220
—— Les acides méthanedi- et trisulfonique avec l'acide azotique 223

G.

GRESSHOFF (M.). Communication du laboratoire chimico-pharmacologique du Jardin botanique de Buitenzorg (Java) . . . 310

H.

HENSGEN (C.). Sur la préparation et la sublimation du trichlorure d'antimoine 301
—— Un appareil pour dessécher, purifier et absorber les gaz et les vapeurs 305
HOFF (J. H. VAN 'T). Sur la pression osmotique (Controverse entre M. LOTHAR MEYER et M. J. H. VAN 'T HOFF) . . . 157
—— Sur les dissolutions solides et sur la détermination du poids moléculaire des substances solides 284
HOLLEMAN (A. F.). Contribution à la connaissance des combinaisons du groupe $C_2N_2O_2$. 299
—— Sur la structure de l'acide fulminique 309
HOOGEWERFF (S.) et DORP (W. A. VAN). Sur l'action de l'hypobromite de potassium sur la succinphénylamide 33
—— Sur la transformation des α-dicétones en solution alcaline. 225

I.

ITALLIE (L. VAN). Sur le dosage de l'acide azoteux et des matières organiques dans les eaux potables 30
—— Une nouvelle réaction du thymol 32

K.

KLOBBIE (E. A.). Action de l'acide azoteux sur les corps azotés. 134
Voyez aussi: FRANCHIMONT (A. P. N.) et KLOBBIE (E. A.).

Digitized by Google

M.

Pages.

MULDER (E.). Sur la transformation du disodium-tartrate d'éthyle sous l'influence du chlorure d'éthyle 238

O.

OUDEMANS JR. (A. C.). Contribution à la connaissance de la cupréine. II. Sur les dérivés métalliques de la cupréine . 171

P.

PRANGE (A. J. A.), Sur un état allotropique de l'argent . . 121

R.

REICHER (L. TH.). Voyez: DEVENTER (CH. M. VAN) et REICHER (L. TH.).

RETGERS (J. W.). Sur le poids spécifique des mélanges isomorphes 14

—— Contribution à la connaissance de l'isomorphisme . . 103

—— 276

—— Abaissement remarquable du point de fusion par la formation de sels doubles dans la série des azotates alcalins. 284

ROOZEBOOM (H. W. BAKHUIS). Sur les relations entre le sulfate thorique anhydre et ses hydrates et sur les phénomènes de retard dans l'hydratation et dans la déshydratation de ce sel 161

T.

THOMAS (J. C. A. SIMON). Propyl- et isopropylnitramine et leurs dérivés 69

W.

WIJSMAN (H. P. J.). La diastase considérée comme un mélange de maltase et de dextrinase 1

Digitized by Google

BLANK

Digitized by Google

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES.

A.

Acétylamidoformiate méthylique. Action de l'acide azoteux sur ce corps. E. A. Klobbie, p. 140—141.

Acide β-amidopropionique. Produit de décomposition de l'acide phényluréidopropionique par la potasse. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 53—54. Propriétés p. 54—56.

Acide azoteux. Détermination de l'acide azoteux dans les eaux potables. L. van Itallie. p. 30—32. Action sur les corps azotés. E. A. Klobbie. p. 134—154. (Notices historiques. p. 134—138. *Expériences.* Action de l'acide azoteux sur l'éther méthylique de l'acide amidoformique. p. 138—139. — sur l'éther éthylique de l'acide méthylamidoformique. p. 139. — sur l'éther méthylique de l'acide méthylamidoformique. p. 139—140. — sur l'éther méthylique de l'acide éthylamidoformique. p. 140. — sur l'éther méthylique de l'acide acétylamidoformique. p. 140—141. — sur l'éther méthylique de l'acide carbométhylamidoformique. p. 141. — sur l'éther méthylique de l'acide diméthylamidoformique. p. 142. — sur l'éther éthylique de l'acide méthylacétyl-amidoformique. p. 142—143. Propriétés du corps $CH_3 - N<^{NO}_{COOC_2H_5}$, et de ses homologues. p. 143—151. Résumé et conclusions. p. 151—154.

Acide azotique. Action sur l'éther méthényltricarbonique. A. P. N. Franchimont et E. A. Klobbie. p. 220—224. Action sur les acides méthane-di- et trisulfonique. *iid.* p. 222—224.

Acide *a-b*-dibromophényl-β-uréidopropionique. Formation et propriétés. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 65—66.

Acide fulminique. Sur la structure de l'acide fulminique. A. F. Holleman. p. 309.

Acide méthane-disulfonique. Les acides méthane-di- et trisulfonique avec l'acide azotique. A. P. N. Franchimont et E. A. Klobbie. p. 223—224.

Digitized by Google

Acide méthane-trisulfonique. Voyez: *Acide méthane-disulfonique.*

Acide *a-b*-monobromophényl-*β*-uréido propionique. Formation et propriétés. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 62 64.

Acide *a-b*-phényl-*β*-uréidopropionique. Préparation et propriétés. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 49—53. Synthèse. p. 60—61. Ether éthylique. p. 61. Transformation en *a*-phénylhydro-uracile. p. 61.

Acide succinique. Produit de décomposition par l'action de la potasse sur la succinparabromphénylamide. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 45.

Acide succinparabromphénylamique. Produit intermédiaire de l'action de la potasse sur la succinparabromphénylamide. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 46—48.

Acide *a-b*-tribromophényl-*β*-uréidopropionique. Formation et propriétés. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 66—68.

Allyle. Sur la transformation de dérivés d'allyle en ceux de propényle, leur dispersion et réfraction. J. F. Eijkman. p. 295—297.

Alun potassique. Isomorphisme avec l'alun thalleux. J. W. Retgers. p. 18—20.

Alun thalleux. Isomorphisme avec l'alun potassique. J. W. Retgers. p. 18—20.

Amidoformiate méthylique. Action de l'acide azoteux sur ce corps. E. A. Klobbie. p. 138—139.

Aniline. Produit de décomposition de l'acide phényluréidopropionique par la potasse. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 53.

Antimoine. Voyez: Trichlorure antimonique.

Appareil pour dessécher, purifier et absorber les gaz et les vapeurs. C. Hensgen. p. 305—307.

Argent. Sur un état allotropique de l'argent. A. J. A. Prange. p. 121—133. (*Chapitre I.* Préparation et propriétés du liquide rouge argentifère. § 1. Préparation. p. 122—123. § 2. Propriétés. p. 123—128. *Chapitre II.* Préparation et propriétés de la matière solide dissoute. p. 128—133).

Azotate ammonico-argentique. Point de fusion. J. W. Retgers. p. 284.

Azotate ammonique. Isodimorphisme avec l'azotate sodique. J. W. Retgers. p. 116—117. Isodimorphisme avec l'azotate potassique. id. p. 117—118. Point de fusion. id. p. 284.

Azotate argentique. Isodimorphisme avec l'azotate sodique. J. W Retgers. p. 105—110. Isodimorphisme avec l'azotate potassique. id. p. 110—114. Isodimorphisme avec l'azotate ammonique et l'azotate lithique. id. p. 115. Point de fusion. id. p. 284.

Azotate césique. Isomorphisme avec l'azotate sodique. J. W. Retgers. p. 118.

Azotate potassico-argentique. Point de fusion. J. W. Retgers. p. 284.

Digitized by Google

Azotate potassique. Isodimorphisme avec l'azotate argentique. J. W. Retgers. p. 110—114. Isodimorphisme avec l'azotate sodique. id. p. 115—116. Isomorphisme avec l'azotate thalleux. id. p. 118. Point de fusion. id. p. 284.

Azotate rubidique. Isomorphisme avec l'azotate sodique. J. W. Retgers. p. 118.

Azotate sodique. Isodimorphisme avec l'azotate argentique. J. W. Retgers. p. 105—110. Isodimorphisme avec l'azotate potassique. id. p. 115—116. Isodimorphisme avec l'azotate ammonique. id. p. 116—117. Isomorphisme avec l'azotate rubidique et césique. id. p. 118.

Azotate thalleux. Isomorphisme avec l'azotate potassique. J. W. Retgers. p. 118. Point de fusion. id. p. 284.

Azotate thalloso-argentique. Point de fusion. J. W. Retgers. p. 284.

B.

Benzoate chlorure d'éthylène. Action du sodium sur ce corps. P. J. Dekkers. p. 92—94.

Benzylpropylnitramine. J. C. A. Simon Thomas. p. 81—82.

Bétel. Sur l'essence des feuilles de bétel. J. F. Eijkman. p. 291—295.

Bromamide succinphénylamique. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 41—43.

C.

Carboxyméthylamidoformiate méthylique. Action de l'acide azoteux sur ce corps. E. A. Klobbie. p. 141—142.

Chavicol. Voyez: Bétel.

Chlorate ammonique. Isomorphisme avec le chlorate potassique. J. W. Retgers. p. 282.

Chlorate argentique. Isodimorphisme avec le chlorate sodique. J. W. Retgers. p. 277—280. Isodimorphisme avec le chlorate potassique. id. p. 280—281.

Chlorate césique. Isomorphisme avec les chlorates potassique, rubidique et thalleux. J. W. Retgers. p. 282.

Chlorate lithique. Isomorphisme et forme cristalline. J. W. Retgers. p. 283.

Chlorate potassique. Isodimorphisme avec le chlorate argentique. J. W. Retgers. p. 280—281. Isodimorphisme avec le chlorate sodique. id. p. 281—282. Isomorphisme avec le chlorate ammonique. id. p. 282 Isomorphisme avec les chlorates rubidique, césique et thalleux. id. p. 282—283.

Chlorate rubidique. Isomorphisme avec les chlorates potassique césique et thalleux. J. W. Retgers. p. 282.

Digitized by Google

Chlorate sodique. Isodimorphisme avec le chlorate argentique. J. W. Retgers. p. 277—280. Isodimorphisme avec le chlorate potassique. id. p. 281—282.

Chlorure de picryle. Action sur les dérivés métalliques des nitramines acides. J. C. A. Simon Thomas. p. 83—84.

Chlorure éthylique. Action sur le disodium-tartrate éthylique. E. Mulder. p. 238—275. Voyez: *Disodium-tartrate éthylique.*

Corps aromatiques nitrés. Contribution à la connaissance des corps aromatiques nitrés. C. A. Lobry de Bruyn. p, 184—219. (I. Sur le trinitrobenzène dissymetrique (1, 2, 4). p. 184—196. [Action de l'alcoolate méthylique de sodium. p. 190. Action de l'alcoolate éthylique de sodium. p. 190—191. Action du carbonate sodique et de la soude caustique. p. 192—193. Action du cyanure potassique en solution méthylalcoolique. p. 193—194. Action de l'eau et de l'alcool méthylique. p. 194—196]. II. Sur la transformation de l'orthochloro- et orthobromonitrobenzène en orthonitroanisol et orthonitrophénétol. p. 197—207. III. Sur la formation dn dinitrophénol symétrique. p. 208—209. IV. Sur la substitution directe dans la série aromatique. p. 210—210.

Cupréine. Contribution à la connaissance de la cupréine. A. C. Oudemans Jr. p. 171—183. (II. Sur les dérivés métalliques de la cupréine. p. 171—175. Sur le pouvoir rotatoire spécifique de la cupréine dans les solutions alcalines. p. 176—183).

D.

Densité de vapeur. Appareil pour déterminer la densité de vapeur à pression basse. J. F. Eijkman. p. 298.

Dextrinase. Voyez: *Diastase.*

Diastase. La diastase considérée comme un mélange de maltase et de dextrinase. H. P. Wijsmau Jr. p. 1—13.

Dibenzoate du glycol tétraméthylénique. P. J. Dekkers. p. 101.

Dibenzoylurée. Formation par l'action du chlorure de benzoyle sur le fulminate de mercure. A. F. Holleman. p. 299.

Dibromaniline. Produit de décomposition de l'acide phényluréidopropionique dibromé par la potasse. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 66.

α-Dicétones. Sur la transformafion des α-dicétones en solution alcaline. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 226.

Di-isopropylnitramine. J. C. A. Simon Thomas. p. 82—83.

Dinitroanisol. Produit de décomposition du trinitrobenzène par l'alcoolate méthylique de sodium. C. A. Lobry de Bruijn, p. 190. Formation par l'action du cyanure potassique en solution méthylalcoolique. id. p. 193—194. Formation par l'action de l'alcool méthylique. id. p. 194—195.

Dinitroanisol. 1, 2, 5. Formation par l'action du méthylate sodique sur le trinitrobenzène symétrique. C. A. Lobry de Bruijn. p. 208—209.

Digitized by Google

Diméthylamidoformiate éthylique. Action de l'acide azoteux sur ce corps. E. A. Klobbie. p. 142.

Diméthyltétrazondicarbonate éthylique. E. A. Klobbie. p. 149.

Dinitrophénétol. Produit de décomposition du trinitrobenzène par l'alcoolate éthylique de sodium. C. A. Lobry de Bruijn. p. 190—191.

Dinitrophénol. Produit de décomposition du trinitrobenzène par le carbonate sodique et la soude caustique. C. A. Lobry de Bruijn. p. 192—193. Formation par l'action de l'eau sur le trinitrobenzène. id. p. 195.

Dinitrophénol symétrique. Formation en partant du trinitrobenzène symétrique ou du dinitroanisol. 1, 2, 5. C. A. Lobry de Bruijn p. 208—209.

Diphénylurée symétrique. Produit de décomposition de l'acide phényluréidopropionique. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 52—53.

Dipropylnitramine. J. C. A. Simon Thomas. p. 79—80.

Disodium-tartrate éthylique. Sur la transformation du disodium-tartrate d'éthyle sous l'influence du chlorure d'éthyle. E. Mulder. p. 238—275. (Introduction: p. 238—240. Le disodiumtartrate d'éthyle à une température élevée. p. 240—243. La transformation du disodium-tartrate d'éthyle par le chlorure d'éthyle. p. 243—248. Le disodium-tartrate d'éthyle envers le chlorure d'éthyle en chauffant. p. 248—250. Le produit de disodium-tartrate d'éthyle et de chlorure d'éthyle (après élimination du chlorure en excès) envers l'éther absolu. p. 250—251. Sur l'emploi d'éther absolu avec le chlorure d'éthyle pour augmenter le rendement en quinone (?) et avoir un produit sensiblement pur. p. 251—252. Sur la quantité minimum de chlorure d'éthyle nécessaire pour dissoudre le disodium-tartrate d'éthyle et la transformation en quinone. p. 252. L'alcool et le chlorure d'éthyle envers le disodium-tartrate d'éthyle. p. 252. Séparation de la combinaison primitive du produit formé par le disodium-tartrate d'éthyle avec le chlorure d'éthyle. p. 253—257. Composition du résidu. p. 257—261. L'analyse du dépôt isolé d'une manière plus directe. p. 261—263. Sur la stabilité de la combinaison en chauffant. p. 263—264. L'alcool envers le corps soluble dans l'éther absolu. p. 264—265. Produit de réaction du gaz chlorhydrique sur la combinaison primitive en solution éthérée. p. 265—270. Le bioxyde de carbone comme produit dans cette réaction. p. 270. Dosage direct de l'alcool éliminé dans la réaction du chlorure d'éthyle sur le disodiumtartrate d'éthyle. p. 270—272. Saponification du produit soluble dans l'éther absolu. p. 272. Résumé. p. 272—275).

Dissolutions solides. Sur les dissolutions solides et sur la détermination du poids moléculaire des substances solides. J. H. van 't Hoff. p. 284—291.

Digitized by Google

E.

Eaux potables. Sur la détermination quantitative de l'acide azoteux et des matières organiques dans les eaux potables. L. van Italie. p. 30—32.

Ether éthylique sodiumacétylacétique. Préparation et propriétés des éthers éthyliques sodiumacétylacétique et sodiumméthylacétylacétique. H. Elion. p. 300.

Ether èthylique sodiumméthylacétylacétique. Voyez: *Ether éthylique sodiuméthylacétylacétique.*

Ether méthenyltricarbonique. Action de l'acide azotique sur ce corps. Formation d'un composé nitré. A. P. N. Franchimont et E. A. Klobbie. p. 220—222.

Ethylamidoformiate méthylique. Action de l'acide azoteux sur ce corps. E. A. Klobbie. p. 140.

G.

Glycol tétraméthylénique. Le glycol tétraméthylénique. P. J. Dekkers. p. 92—102. (*a.* Réaction du sodium sur le benzoate-chlorure d'éthylène. p. 92—94. *b.* Réaction de l'acide azoteux sur la tétraméthylènediamine. p. 94—95. Préparation de la tétraméthylène-dinitramine. p. 95—98. Décomposition de la tétraméthylène-dinitramine par l'acide sulfurique dilué. p. 98—102).

Groupe $C_2N_2O_2$. Contribution à la connaissance des combinaisons du groupe $C_2N_2O_2$. A. F. Holleman. p. 299.

H.

Hypobromite potassique. Sur l'action de l'hypobromite de potassium sur la succinphénylamide. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 33—68. Voyez: *Succinphénylamide.*

I.

Isomorphisme. (Voyez: *Mélanges isomorphes*). Contribution à la connaissance de l'isomorphisme. J. W. Retgers. p. 103—120. (I. L'isomorphisme des azotates alcalins et de l'azotate argentique. p. 104—105. — 1) Série isodimorphe $NaAzO_3$, $AgAzO_3$. p. 105—110. 2) Série isodimorphe $KAzO_3$, $AgAzO_3$. p. 110—114. 3) L'isomorphisme des autres azotates alcalins. p. 115—120. II. L'isomorphisme des chlorates alcalins avec le chlorate argentique. 1) Série isodimorphe $NaClO_3$, $AgClO_3$.

Digitized by Google

p. 277—280. 2) Série isodimorphe $NaClO_3$, $AgClO_3$. p. 280—281. 3) Série isodimorpe $KClO_3$, $NaClO_3$. p. 281—282. 4) Les autres chlorates alcalins. p. 282—283).

Isopropylamidoformiate méthylique. J. C. A. Simon Thomas. p. 71—72.

Isopropylnitramine. Voyez: *Propylnitramine.*

L.

Laboratoire chimico-pharmaceutique du Jard. Bot. de Buitenzorg (Java). Communications. M. Greshoff. p. 310.

β. **Lactyl-phénylurée.** Voyez: α. *Phényl-hydro-uracile.*

M.

Maltase. Voyez: *Diastase.*

Matières organiques. Détermination dans les eaux potables. L. van Italie. p. 30—32.

Mélanges isomorphes. Sur le poids spécifique des mélanges isomorphes. J. W. Retgers. p. 14—30. (Introduction. p. 14—17. Série isomorphe K_2SO_4, $(AzH_4)_2SO_4$. p. 17—18. Série isomorphe: Alun potassique, Alun thalleux. p. 18—20. Série isodimorphe $MgSO_4+7\,H_2O$, $FeSO_4+7\,H_2O$. p. 20—26. Considérations théoriques. p. 26—30).

Méthylacétylamidoformiate méthylique. Action de l'acide azoteux sur ce corps. E. A. Klobbie. p. 142—143.

Méthylamidoformiate éthylique. Action de l'acide azoteux sur ce corps. E. A. Klobbie. p. 139.

Méthylamidoformiate méthylique. Action de l'acide azoteux sur ce corps. E. A. Klobbie. p. 139—140.

O.

Orthobromonitrobenzène. Transformation en orthonitroanisol par l'action du méthylate sodique. C. A. Lobry de Bruijn. p. 201—202. Transformation en orthonitrophénetol par l'action de l'éthylate sodique. id. p. 204—207.

Orthochloronitrobenzène. Transformation en orthonitroanisol par l'action du méthylate sodique. C. A. Lobry de Bruijn. p. 199—201. Transformation en orthonitrophénétol par l'action de l'éthylate sodique. id. p. 203—204.

Digitized by Google

Orthonitroanisol. Formation par l'action du méthylate sodique sur l'orthochloronitrobenzène. C. A. Lobry de Bruijn. p. 199—201. Formation par l'action du méthylate sodique sur l'orthobromonitrobenzène. id. p. 201—202.

P.

Para-allylphénol. Voyez: *Bétel.*

Parabromaniline. Produit de décomposition par l'action de la potasse sur la succinparabromphénylamide. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 45. Propriétés. iid. p. 46. Propriétés du sulfate. iid. p. 46.

a—b. **Phénylacétylhydro-uracile.** S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 59—60.

a-**Phényldiacidihydromiazine.** Voyez: *a-Phénylhydro-uracile.*

a-**Phénylhydro-uracile.** Formation par l'action du chlorure d'acétyle sur l'acide phényluréidopropionique. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 57—60.

Poids spécifiques. Voyez: *Mélanges isomorphes.*

Point de fusion. Abaissement remarquable du point de fusion par la formation de sels doublcs dans la série des azotates alcalins. J. W. Retgers. p. 284.

Pression osmotique. Controverse entre M. M. Lothar Meijer et J. H. van 't Hoff. p. 157—161.

Propényle. Voyez: *Allyle.*

Propylamidoformiate méthylique. J. C. A. Simon Thomas. p. 70—71.

Propylisopropylnitramine. J. C. A. Simon Thomas. p. 80—81.

Propylnitramidoformiate méthylique. J. C. A. Simon Thomas. p. 73—75.

Propylnitramine. Propyl- et isopropylnitramine et leurs dérivés. J. C. A. Simon Thomas. p. 69—91. (Introduction. p. 69—70. Préparation de propyl- et d'isopropylnitramine. p. 70—75. Propylnitramine. p. 75—77. Isopropylnitramine. p. 77—79. Action des dérivés halogénés d'hydrocarbures sur les dérivés métalliques des deux propylnitramines isomères. p. 79—83. Action du chlorure de picryle sur les dérivés métalliques des nitramines acides. p. 83—85. Action de chlorures d'acides sur le dérivé argentique de la propylnitramine. p. 85—88. Résumé. p. 88—90. Appendice. p. 90—91).

S.

Sels. Sur la formation des sels en solution alcoolique. Ch. M. van Deventer et L. Th. Reicher. p. 155—156.

Digitized by Google

Substitution. Sur la substitution directe dans la série aromatique. C. A. Lobry de Bruijn. p. 210—219.

Succinparabromphénylamide. S Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 43—45.

Succinparabromphénylbromamide. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 62.

Succinphénylamide. Sur l'action de l'hypobromite de potassium sur la succinphénylamide. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 33—68. (Introduction. p. 33—41. I. Bromamide succinphénylamique, succinparabromphénylamique. p. 41—48. II. Acide *a*-*b*-phényl-*β*-uréidopropionique et ses dérivés. p. 49—62. III. Acides *a*-*b*-mono-, di- et tribromophényl-*β*-uréidopropioniques. p. 62—68).

Succinphénylbromamide. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 41—43.

Sulfate ammonique. Isomorphisme avec le sulfate potassique. J. W. Retgers. p. 17—18.

Sulfate de parabromaniline. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 46.

Sulfate ferreux. Isodimorphisme avec le sulfate magnésique. J. W. Retgers. p. 20—27.

Sulfate magnésique. Isodimorphisme avec le sulfate ferreux. J. W. Retgers. p. 20—27.

Sulfate potassique. Isomorphisme avec le sulfate ammonique. J. W Retgers. p. 17—18.

Sulfate thorique. Sur les relations entre le sulfate thorique anhydre et ses hydrates et sur les phénomènes de retard dans l'hydratation et dans la déshydratation de ce sel. H. W. Bakhuis Roozeboom. p. 161—170. (1) Relation entre les hydrates à $9H_2O$ et à $4H_2O$. p. 162—166. 2) Conduite du sulfate thorique anhydre envers l'eau. p. 166—168. 3) Les différents hydrates du sulfate thorique. p. 168—170).

T.

Tétrabromure de butine. Produit de décomposition de la tétraméthylènedinitramine par l'acide sulfurique. P. J. Dekkers. p. 99.

Tétraméthylènediamidoformiate méthylique. P. J. Dekkers. p. 96.

Tétraméthylènediamine. Action de l'acide azoteux sur ce corps. P. J. Dekkers. p. 94—95.

Tétraméthylènedinitramidoformiate méthylique. P. J. Dekkers. p. 96—97.

Tétraméthylènedinitramine. Préparation. P. J. Dekkers. p. 95—98. Décomposition par l'acide sulfurique dilué. id. p. 98—102.

Digitized by Google

Thymol. Une nouvelle réaction du thymol. L. van Italie. p. 32.

Tribromaniline. Produit de décomposition de l'acide tribromophényl-uréidopropionique par la potasse. S. Hoogewerff et W. A van Dorp. p. 67—68.

Trichlorure antimonique. Sur la préparation et la sublimation du trichlorure d'antimoine. C. Hensgen. p. 301—304. (I Préparation. p. 301—303. II. Sublimation. p. 303—304).

Digitized by Google

ERRATA.

p. 122	ligne	6	en	montant,	*lire*:	dans 700 c.c. d'eau, et (dans un troisième vase) 150 gr. de sulfate ferreux dans 500 c.c. d'eau.					
„ 208	„	2	„	descendant	„	ζ,	*au lieu de*:	ϑ.			
„ 209	„	2	„	montant	„	„	„	„	„	„	
„ „	„	13	„	„	„	„	„	„	„	„	
„ „	„	3	„	descendant	„	1, 3, 5	„	„	„	1, 2, 5.	
„ 260	„	5	„	„	„	31.7	„	„	„	33.7.	
„ 287	„	3	„	„	„	où les tensions maximum de la substance à l'état solide et à l'état liquide sont égales, *au lieu de*: de la substance à l'état liquide.					
„ 288	„	2	„	„	„	du corps dissous, *au lieu de*: du dissolvant.					

Digitized by Google

7

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

WIDENER LIBRARY
HX HE1C 8

Sci 1300.5

HARVARD COLLEGE LIBRARY

BOUGHT FROM THE INCOME OF THE FUND
BEQUEATHED BY
PETER PAUL FRANCIS DEGRAND
(1787–1855)
OF BOSTON
FOR FRENCH WORKS AND PERIODICALS ON THE EXACT SCIENCES
AND ON CHEMISTRY, ASTRONOMY AND OTHER SCIENCES
APPLIED TO THE ARTS AND TO NAVIGATION

SCIENCE CENTER LIBRARY

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

RECUEIL

DES

TRAVAUX CHIMIQUES

DES

PAYS-BAS

Digitized by Google

Digitized by Google

RECUEIL

DES

TRAVAUX CHIMIQUES

DES

PAYS-BAS

PAR

MM. W. A. VAN DORP, A. P. N. FRANCHIMONT, S. HOOGEWERFF,
E. MULDER et A. C. OUDEMANS Jr.

AVEC LA COLLABORATION DE

MM. L. ARONSTEIN, G. J. W. BREMER, H. ELION, H. J. HAMBURGER,
A. F. HOLLEMAN, C. A. LOBRY DE BRUYN, J. D. VAN DER
PLAATS, P. VAN ROMBURGH, et H. P. WIJSMAN Jr.

TOME XII.

LEIDE
A. W. SIJTHOFF, Editeur.
1893.

Digitized by Google

Sci 1300.5

HARVARD COLLEGE
MAY 16 1917
LIBRARY

Degrand fund

Digitized by Google

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Méthode volumétrique pour le dosage de l'acide phosphorique,

PAR M. A. F. HOLLEMAN.

Toutes les fois que, dans l'analyse chimique, on peut remplacer l'analyse d'un corps en poids par une analyse en volume, on aura fait une épargne de temps plus ou moins considérable. On ne peut donc pas s'étonner que des méthodes volumétriques pour le dosage de l'acide phosphorique, dosage qui doit être exécuté plusieurs fois chaque jour dans les laboratoires agricoles et commerciaux, soient continuellement proposées.

Voici un exposé sommaire de celles que j'ai trouvées dans la littérature chimique.

1. La méthode uranique. Elle se base sur l'insolubilité du phosphate d'uranyle dans l'acide acétique dilué. La fin de l'opération est indiquée par le ferrocyanure de potassium en mêlant une petite goutte de la solution phosphorique qu'il faut doser avec une goutte de la solution du ferrocyanure; dès qu'il se forme le précipité brun de prussiate d'uranyle, la liqueur uranique titrée est en excès.

Digitized by Google

Cette méthode a été en usage pendant quelques années dans les laboratoires agricoles de l'Allemagne et des Pays-Bas. C'est surtout après les recherches soigneuses de M.M. ABESSER, JANI et MAERCKER [1]), qu'elle fut admise. Ces auteurs montrèrent qu'on n'obtient de résultats exacts (concordants avec la méthode molybdique), qu'en fixant le titre de la solution uranique avec une solution phosphorique qui a à peu près la même composition que celle qu'il faut analyser. Ainsi, pour l'analyse de solutions qui contiennent de l'acide phosphorique et de la chaux, il n'est pas de rigueur de fixer le titre de la solution uranique avec une autre de phosphate de soude; mais il faut employer pour ce but le phosphate de calcium.

Cependant, depuis peu d'années la méthode n'est plus employée. Ce n'est pas parce qu'on en a trouvé une autre qui permet le dosage plus rapidement; au contraire, la méthode citrique qui l'a remplacée, méthode de pesage, coûte bien plus de temps. Il me semble qu'il en faut chercher surtout la cause dans le peu de sensibilité de l'indicateur. Il est vrai que plusieurs personnes peuvent obtenir des résultats exacts avec elle; mais il y en a aussi un grand nombre d'autres dont les yeux sont probablement moins sensibles qui ne le peuvent pas.

Mais sans doute tous seront d'accord que ce dosage est loin d'être aussi exact que par exemple celui d'un acide fort avec la phénolphtaléine comme indicateur.

2. La méthode de M. JOLY [2]). Elle se base sur l'emploi de deux indicateurs, la phénolphtaléine et le méthylorangé. Le premier vire au rouge, quand deux des trois équivalents de l'acide phosphorique sont neutralisés; le second, quand le premier équivalent est saturé. Ces faits donnés, on peut titrer de la manière suivante l'acide phosphorique libre, dans une solution contenant p. e. encore de

1) Fres. Z. **12**, 254.
2) C. r. **100**, 55.

Digitized by Google

l'acide chlorhydrique. On titre d'abord en employant le méthyl-orangé comme indicateur. Celui-ci vire quand tout l'acide chlorhydrique et le premier équivalent de l'acide phosphorique sont neutralisés. Par un second dosage volumétrique en présence de la phénolphtaléine on trouve tout l'acide chlorhydrique et deux des équivalents de l'acide phosphorique. La différence des deux dosages fait trouver la quantité de celui-ci.

Le principe de cette méthode, c'est-à-dire la différence dans les propriétés de ces indicateurs, est employé par deux chimistes pour doser l'acide phosphorique combiné à la chaux, spécialement pour le cas des superphosphates dont la solution aqueuse contient $Ca(H_2PO_4)_2$ et $CaSO_4$ avec un petit excès d'acide phosphorique ou sulfurique, et presque toujours un peu d'alumine et d'oxyde de fer.

3. La méthode de M. Mollenda[1]). La solution du superphosphate est neutralisée; on y ajoute une solution neutre d'oxalate de soude pour éloigner la chaux. On obtient ainsi une solution de NaH_2PO_4 qui est titrée avec de la soude caustique demi-normale, en présence de la phénolphtaléine. On peut reconnaître facilement la fin de l'opération; cependant la méthode semble insuffisante. Du moins M. Thomsen[2]) observe que dans la précipitation de la chaux avec l'oxalate une petite quantité d'acide phosphorique est entraînée; M. Mollenda n'a pas tenu compte non plus de la présence des oxydes de fer et d'aluminium qui, d'après M. Thomsen, causent des erreurs dans les résultats.

4. L'autre méthode, basée sur l'emploi des deux indicateurs, est celle de M. Emmerling[3]). Elle aussi a pour but spécial le dosage de l'acide phosphorique soluble des superphosphates. M. Emmerling mélange la solution du super-

1) Fres. Z. **22**, 155.
2) Fres. Z. **24**, 232.
3) Landw. Versuchsst. **1886**, 429.

Digitized by Google

phosphate avec une autre de chlorure de calcium et verse ce mélange dans une quantité mesurée d'une lessive diluée de soude, de titre connu, en employant la phénolphtaléine comme indicateur. La réaction suivante a lieu :

$$Ca(H_2PO_4)_2 + 2\ CaCl_2 + 4\ NaOH = Ca_3(PO_4)_2 + 4\ NaCl + 4\ H_2O.$$

La liqueur deviendra donc incolore, quand sur 4 NaOH on ajoute 1 P_2O_5. Cependant on n'a pas encore tenu compte de la présence possible et probable, soit d'acide sulfurique, soit d'acide phosphorique libres. Il faut donc appliquer encore une correction. Or, on la trouve en titrant le mélange avec le méthylorangé comme indicateur. Quand on a de l'acide sulfurique libre dans la liqueur, l'indicateur vire au moment de la neutralisation ; si au contraire l'acide phosphorique était présent à l'état libre, il virera dès que le premier équivalent sera neutralisé, quand donc sur 1 P_2O_5 sont employés 2 NaOH ; mais dans ce cas cet acide libre aura exigé au premier dosage 6 NaOH sur 1 P_2O_5. En soustrayant donc le résultat de ce second dosage de celui du premier, on saura exactement combien on a employé de NaOH pour indiquer l'acide phosphorique dans la proportion 4 NaOH sur 1 P_2O_5. Aussi la présence de fer ou d'aluminium ne change pas cette proportion. La réaction s'accomplissant dans ce cas selon l'équation :

$$Fe^{III}(H_2PO_4)_3 + 3\ CaCl_2 + 6\ NaOH = Fe^{III}PO_4 + \\ + Ca_3(PO_4)_2 + 6\ NaCl + 6\ H_2O$$

on voit qu'ici encore 2 NaOH indiquent 1 P_2O_5.

Si ingénieuse que soit cette méthode, elle n'est jamais employée. D'abord, les résultats de M. Emmerling lui-même ont été presque toujours un peu plus élevés (en moyenne 0.16 %) que ceux, obtenus avec les méthodes uranique ou molybdique. Mais il y a encore un autre obstacle sérieux, c'est que le virement est très difficile à saisir. M. Emmerling l'observe d'ailleurs lui-même ; et M. de Vries, premier assistant de mon laboratoire qui a eu l'obligeance d'exécuter

Digitized by Google

quelques-uns de ces dosages l'a constaté aussi; on reste toujours incertain, non pas pour deux ou trois gouttes de plus ou de moins, mais pour un centimètre à peu près, si le terme est atteint.

5. La méthode de M. GRETE[1]). Pour ce que j'en sais on n'a publié sur cette méthode qu'une communication provisoire; il faut donc attendre les publications ultérieures de ce chimiste avant de pouvoir se prononcer sur elle. Le principe de la méthode consiste en ce que l'acide phosphorique peut être titré par une liqueur molybdique, en ajoutant à la solution phosphorique de la gélatine et du nitrate d'ammonium.

Enfin il faut mentionner:

6. La méthode de M. MATTEO SPICA[2]). Quoique encore cette méthode ne manque pas d'ingéniosité, elle est tout-à-fait insuffisante dans sa forme présente. M. SPICA a spécialement en vue le dosage de l'acide phosphorique dans les scories de déphosphoration. Celles-ci sont attaquées par l'acide sulfurique concentré; l'excès de cet acide est chassé à peu près en élevant la température. Ainsi on obtient (selon M. SPICA) un résidu qui contient tous les oxydes basiques combinés à cet acide, tandis que l'acide phosphorique s'y trouve à l'état libre. Celui-ci est séparé des sulfates par de l'alcool absolu. L'alcool est évaporé et le résidu d'acide phosphorique neutralisé pour deux tiers par de la soude caustique (avec la phénolphtaléine comme indicateur). On a donc obtenu ainsi une solution de Na_2HPO_4, contenant tout l'acide phosphorique des scories. Enfin elle est titrée avec une solution d'alun ferri-potassique de concentration connue. Dans ce dosage M. SPICA fait usage de l'acide salicylique comme indicateur. Le terme de l'opération est accusé par la couleur violette du salicylate de fer.

M.M. ARNOLD et WEDEMEIJER[3]) ont essayé cette méthode;

1) B. **21**, 2762.

2) Le Stazioni sperimentali Agrarie Italiane. Vol. **22**. Fascicolo I.

3) Zeitschr. f. angewandte Chemie **1892**, 603.

Digitized by Google

ils ont constaté: *a*) que l'on ne peut pas porter en solution tout l'acide phosphorique par l'alcool absolu, même en employant une quantité assez grande de ce dernier (1 L. sur 5 gr. de scories); *b*) que le virement est difficile à saisir. Les dosages que M. DE VRIES et moi avons faits confirment pleinement les résultats de ces chimistes.

L'aperçu des méthodes proposées fait donc voir, que quelques-unes doivent être écartées parce qu'elles ne sont pas basées sur des principes exacts; tandis que pour presque toutes les autres l'objection existe que la fin de l'opération est difficile à constater. Avant tout il fallait donc chercher une amélioration sur ce point essentiel. Or la méthode volumétrique, décrite ci-dessous, ne laisse rien à désirer à cet égard, parce qu'elle réduit le dosage à une analyse volumétrique d'argent suivant M. VOLHARD. Elle est applicable dans tous les cas où l'acide phosphorique est à l'état libre ou combiné aux alcalis, et aux alcalis terreux; en employant une correction, aussi dans le cas où il se trouve dans la solution, outre les bases nommées, un peu de fer et d'aluminium. Quant à la présence des métaux lourds, il faut d'abord les éloigner par l'acide sulfhydrique; enfin en général elle n'est pas applicable en présence des métaux du groupe analytique du sulfhydrate d'ammoniaque.

Outre l'acide phosphorique, la solution peut contenir les acides sulfurique et nitrique; l'acide chlorhydrique doit être éloigné, ou mis en compte.

On voit donc que le procédé est applicable dans les mêmes cas que la méthode uranique.

Principe de la méthode.

En mettant ensemble des solutions de Na_2HPO_4 et de $AgAzO_3$, une réaction a lieu, donnée par l'équation:

$$Na_2HPO_4 + 3\,AgAzO_3 = Ag_3PO_4 + 2NaAzO_3 + HAzO_3.$$

Le phosphate d'argent, insoluble dans l'eau, se précipite

Digitized by Google

comme poudre jaune, assez sensible pour la lumière. Cette précipitation n'est pas quantitative; l'acide azotique, mis en liberté, tient une partie en solution. Mais, en ajoutant de l'acétate de soude en excès, le reste de l'acide phosphorique est précipité sous forme de phosphate d'argent; et cette précipitation est tellement exacte que dans la solution filtrée la liqueur molybdique ne l'indique plus. Il faut seulement avoir soin de mettre le phosphate d'argent à l'abri de la lumière, ce qui se fait très simplement en appliquant une mince couche de vernis très-foncé à l'extérieur du matras, de l'entonnoir et du verre de montre qui doit le couvrir. En outre, le commerce livre maintenant ces objets en verre de couleur brun-jaune.

Le traitement du phosphate d'argent à l'abri de la lumière est un point essentiel pour l'exactitude du dosage.

Quand la solution phosphorique est acide, l'addition de l'acétate de soude ne suffit plus pour la séparation quantitative de l'acide phosphorique. Il faut alors neutraliser la solution en ajoutant de l'alcali caustique jusqu'au virement de la phénolphtaléine. En effet, l'acide phosphorique se trouve alors sous forme de Na_2HPO_4 dans la solution, et sa précipitation sera de nouveau quantitative.

En ajoutant à la liqueur phosphorique un excès d'une solution de nitrate d'argent de titre connu, on comprend facilement, qu'en titrant dans la liqueur filtrée l'argent, on connaîtra la quantité d'argent précipitée combinée dans Ag_3PO_4, et par là la quantité cherchée d'acide phosphorique.

Pour le titrage de l'argent j'ai employé la méthode de M. Volhard. En employant des solutions décinormales pour l'argent et le rhodanate, on trouve la quantité de P_2O_5 en milligrammes, en multipliant le nombre des centimètres cubes de la solution argentique trouvé par

2.366.

1 mgr. de P_2O_5 correspond donc à $\frac{1}{2.366} = 0.42$ c.M³. de solution argentique. Quand on se rappelle que la fin du

Digitized by Google

V. 1

dosage en question est parfaitement visible en ajoutant une goutte du rhodanate en excès, on voit que le dosage de l'acide phosphorique doit avoir un haut degré de certitude [1]).

Exécution de la méthode.

Ci-dessus il était déjà question d'une manière très simple pour abriter le phosphate d'argent contre la lumière. Je suppose dans ce qui suit que cela a toujours eu lieu. La méthode est alors exécutée de la manière suivante. Dans un ballon jaugeant 200 c.M³. on introduit 50 c.M³. de la liqueur à doser contenant 200 mgr. ou moins d'acide phosphorique; on y ajoute 10 c.M³. d'une solution environ normale d'acétate de soude, et après cela 4.5 c.M³. de solution argentique ($AgAzO_3$) $\frac{N}{10}$, ou la moitié d'une telle $\frac{N}{5}$ sur chaque 10 mgr. de P_2O_5 qu'on présume trouver; il est bon d'éviter un grand excès d'argent, et quand le contenu de P_2O_5 est supposé élevé, de diluer la liqueur dans le matras avant l'addition de l'argent. En attendant on a déterminé avec 10 autres c.M³. de la liqueur à doser, en employant la phénolphtaléine, combien de c.M³. d'une solution d'alcali caustique à peu près décinormale il faut, pour atteindre le virement de l'indicateur. Après l'addition de l'argent on introduit dans le matras cinq fois la quantité de la même lessive diluée, employée pour le titrage des 10 c.M³. de la liqueur à doser. Cependant pour être sûr de n'y pas ajouter une quantité trop grande, on prend 0.5 c.M³. de moins; encore ainsi la liqueur molybdique n'accuse pas d'acide phosporique. Maintenant on porte le volume

1) M. Chancel a déjà employé d'une autre manière une combinaison d'argent dans le dosage de l'acide phosphorique (Voyez Fresenius Quant. Anal. I, 415). Les phosphates sont dissous dans de l'acide nitrique. On ajoute à la solution du nitrate, puis du carbonate d'argent. L'acide phosphorique est précipité ainsi comme Ag_3PO_4. Ce sel est ensuite dissous dans de l'acide nitrique, l'argent est précipité par de l'acide chlorhydrique et dans le filtrat l'acide phosphorique est dosé selon une des méthodes usuelles.

Digitized by Google

total à 200 c.M³., on mélange soigneusement, et on filtre, ce qui se fait le mieux par un filtre à plis. Presque toujours le filtrat est tout-à-fait clair en filtrant une fois. Enfin 100 c.M³. du filtrat sont titrés par la méthode de M. VOLHARD. Par la présence de l'acide acétique dans la liqueur à titrer, celle-ci prend une couleur rouge foncé en y ajoutant l'indicateur (alun potassico-ferrique); cependant, quelques gouttes d'acide nitrique concentré la font disparaître.

Analyses.

Dans le tableau suivant j'ai réuni les analyses, exécutées suivant la méthode que je viens de décrire; j'y ai ajouté les observations qui me semblaient utiles.

Méthode argentique.	Méthode citrique.	Méthode molybdique.	c.c. de N/10 KOH nécessaires pour 10c.c.	Observations.
95.4 mgr. de P_2O_5	94.0 mgr. de P_2O_5	—	5.5	Solution préparée par digestion de $Ca_3(PO_4)_2$ avec de l'acide sulfurique dilué, et filtration du $CaSO_4$.
94.4 „ „	94.0 „ „	—	5.3	idem; autre solution.
100.3 „ „	100 7 „ „	—	5.3	idem.
70.7 „ „	—	70.3 mgr.	8.0	Solution de Na_2HPO_4, à laquelle fut ajoutée un peu d'acide sulfurique.
70.7 „ „	—	70.3 „	8.0	
88 0 „ „	86.4 mgr. „	--	8.3	Solution de $Ca_3(PO_4)_2$ dans de l'acide nitrique dilué.
80.0 „ „	79.2 „ „	---	4.2	Solution contenant du Na_2HPO_4, du $Ca_3(PO_4)_2$ et de l'acide nitrique.
200.6 „ „	199.6 „ „	précipité directement par la solution magnésienne.		Solution de Na_2HPO_4 pur, contenant suivant le calcul 200 mgr. de P_2O_5.

Présence d'ammoniaque. En général elle excluera l'emploi direct de la méthode, parce que dans ce cas la phénolphtaléine ne peut être employée comme indicateur.

Digitized by Google

Pour se tirer de la difficulté, il est nécessaire de chasser auparavant l'ammoniaque par des alcalis caustiques, d'acidifier la liqueur et de ne titrer qu'après cette opération. Cependant quand on connaît l'acidité de la solution, une petite quantité d'ammoniaque n'entraîne pas de complications, comme on le voit dans le tableau suivant.

Méthode argentique.	Calculé.	Observations.
70.7 mgr. de P_2O_5	70.7 mgr. de P_2O_5	Solution de $Na(AzH_4)HPO_4$.
70.7 „ „	70.7 „ „	idem.
69.1 „ „	70.3 „ „	Même solution; à 50 cM³. sont ajoutés 0.2 gr. de AzH_4AzO_3. Le filtrat de Ag_3PO_4 donnait une faible réaction avec la liqueur molybdique.
80.0 „ „	79.2 „ „	Solution de $Na(AzH_4)HPO_4$ à laquelle fut ajouté 1 gr. de $MgSO_4$ sur 50 cM³. Tenu en solution par une petite quantité d'acide nitrique, qui fut neutralisé après l'addition du nitrate d'argent.

Présence simultanée des alcalis, de la chaux et d'un peu de fer et d'aluminium. En employant dans ce cas la méthode, comme elle est décrite, on trouve un déficit de P_2O_5, causé par la précipitation des métaux nommés par l'acétate sous forme de phosphates. C'est encore le cas en ajoutant d'abord le nitrate d'argent et puis l'acétate. Il faut donc se débarrasser du fer et de l'aluminium, et le moyen le plus simple me semble pour le moment l'emploi de l'acétate de soude. En présence de ces métaux la méthode est exécutée ainsi. On prend 100 c.M³. de la solution; on y ajoute 20 c.M³. de solution normale d'acétate de soude, ce qui cause un précipité. On filtre et dans 50 c.M³. du filtrat on détermine l'acide phosphorique de la manière décrite. Cependant, parce que la liqueur est diluée par l'addition de l'acétate dans la proportion de 6 : 5,

Digitized by Google

il suffit d'employer 4 c.M³. de solution argentique décinormale pour chaque 10 mgr. de P_2O_5 que l'on suppose trouver.

Le précipité causé par l'acétate est lavé avec de l'eau tiède jusqu'à la disparition de la réaction acide (tournesol). On le brûle avec le filtre; son poids, multiplié par $\frac{0.45}{2}$, donne le nombre de mgr. de P_2O_5 qu'il faut ajouter à celui, trouvé dans le dosage volumétrique. On remarquera que cette manière d'agir est la même que celle qui est suivie dans la méthode uranique, pour le cas de la présence des métaux nommés.

Dans le tableau suivant je réunis tous les dosages, exécutés comme je viens de le décrire.

Méthode argentique.	Méthode critique.	Méthode molybdique.	c.M³. $\frac{N}{10}$ KOH sur 10 c.M³. de la solution.	Poids du précipité de (Al)FePO₄.
140.3 mgr. de P_2O_5	139.5 mgr. de P_2O_5	—	6.0	96.2 mgr.
54.9 „ „	—	55.0 mgr. de P_2O_5	3.2	—
110.9 „ „	—	110.0 „ „ „	6.3	54.5 „
110.0 „ „	—	110.0 „ „ „	6.5	20.5 „
139.6 „ „	141.4 „ „	—	5.45	48.7 „
180.2 „ „	177.9 „ „	—	6.9	51.7 „
176.8 „ „	172.9 „ „	—	6.9	54.3 „
181.1 „ „	178.9 „ „	—	7.0	51.5 „

On voit que dans ce cas les résultats ne sont pas aussi bons que dans l'absence du fer et de l'aluminium; ils sont un peu trop élevés. Ce point exige donc encore une étude plus spéciale que j'espère pouvoir exécuter bientôt.

Groningue, 12 Avril 1893.

Digitized by Google

12

Sur les isoimides substituées de l'acide camphorique,

PAR M.M. S. HOOGEWERFF ET W. A. VAN DORP.

En étudiant quelques dérivés de l'acide camphorique [1]) nous avons aussi préparé l'imide de cet acide et quelques imides substituées. C'est en tâchant d'obtenir celles-ci suivant un nouveau procédé, que nous avons trouvé les isoimides qui forment le sujet de ce mémoire. Qu'il nous soit permis de dire d'abord quelques mots sur les imides, afin de faciliter la comparaison avec les isoimides dont nous parlerons après.

C'est M. WINZER [2]) qui le premier a obtenu la camphorimide à l'état pur, en chauffant dans des tubes scellés à 160° l'anhydride camphorique avec de l'ammoniaque alcoolique [3]). C'est un corps très stable, fondant à 248°—249° et distillant à 300° (d'après notre détermination, la colonne de mercure ne se trouvant pas tout à fait dans les vapeurs).

1) Nous envisageons l'acide camphorique comme acide orthobibasique $C_8H_{14}<^{COOH}_{COOH}$.

2) LIEBIG'S Annalen 257, p. 298.

3) On peut préparer aussi l'imide en chauffant le camphoramate d'ammonium pendant quelques heures à 160° - 180° dans des tubes scellés; 30 grammes du sel nous donnèrent 20 grammes d'imide.

Digitized by Google

M.M. Wallach et Kamenski [1]) ont décrit l'éthylimide; ils l'ont préparée de deux manières; ou en chauffant le camphorate acide d'éthylammonium, ou par l'action du perchlorure de phosphore sur le même sel. La camphoréthylimide fond à 49°—50° et distille à 275°—276°.

Nous avons préparé la camphorméthylimide et la camphorbenzylimide, inconnues jusqu'ici. La première fut obtenue de deux manières; une fois nous avons isolé le sel d'argent de la camphorimide, en traitant celle-ci avec une lessive de potasse en quantité insuffisante pour la dissoudre tout à fait, et en ajoutant à cette solution de l'azotate d'argent; chauffé ensuite avec de l'iodure de méthyle au bain-marie dans des tubes scellés, le précipité argentique se transforme en camphorméthylimide qu'on sépare de l'iodure d'argent avec de l'éther. On obtient plus facilement la méthylimide en chauffant l'acide camphorméthylamique. L'imide substituée qui distille contient de l'anhydride camphorique; on la purifie par des cristallisations dans l'éther de pétrole et dans l'alcool dilué. Elle forme de beaux cristaux incolores, insolubles dans les alcalis et les amines [2]), ainsi que dans l'eau. Elle fond à 40°—42°, et bout à 270° (non corrigé).

Pour l'analyse la substance fut séchée sur de l'acide sulfurique.

I. 0.2279 gr. donnèrent 0.1843 gr. H_2O et 0.5667 gr. CO_2.

II. 0.3895 „ „ $22^1/_2$ c.c. d'azote à $13^3/_4$° et sous une pression de 765 m.m.

Calculé pour $C_8H_{14}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>AzCH_3$		Trouvé. I.	Trouvé. II.
C	67.7	67.8	—
H	8.7	9.—	—
Az	7.2	—	6.85

1) Liebig's Annalen 214 p. 248. — Quand on chauffe l'acide camphoréthylamique, le produit qui passe contient outre l'éthylimide de l'anhydride camphorique. En traitant le mélange par de l'éthylamine aqueuse, l'anhydride seul se dissout.

2) Pour la purification de cette imide on pourra probablement tirer parti de cette insolubilité.

Digitized by Google

Pour la préparation de la camphorbenzylimide nous avons chauffé le camphorbenzylamate de benzylammonium dans des tubes scellés à 160° pendant quelques heures. La masse résultante fut lavée avec un alcali pour enlever l'acide camphorbenzylamique; le résidu fut dissous dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole. Par l'évaporation on obtint de beaux cristaux incolores qui, séchés sur de l'acide sulfurique, fondent à 58°—62°. Ils sont insolubles dans l'eau, les alcalis et les amines.

0.5402 gr. donnèrent 22¼ c.c. d'azote à 2° et sous une pression de 769 m.m.

Calculé pour $C_8H_{14}<^{CO}_{CO}>AzC_7H_7$.	Trouvé.
Az = 5.2	5.2

Nous avons voulu préparer ces imides en appliquant aux acides camphoramiques la réaction bien connue de M. Anschuetz [1]) pour la formation des anhydrides d'acides. Les anhydrides des acides bibasiques sont formés des acides correspondants par l'action du chlorure d'acétyle d'après l'équation :

$$R<^{COOH}_{COOH} + CH_3 . COCl = R<^{CO}_{CO}>O + CH_3 . COOH + HCl.$$

On pouvait s'attendre à une réaction analogue pour les acides camphoramiques :

$$C_8H_{14}<^{CO . AzHR}_{COOH} + CH_3 . COCl = C_8H_{14}<^{CO}_{CO}>AzR + CH_3 . COOH + HCl.$$

Nous avons trouvé cependant que cette réaction n'a pas lieu; par l'action du chlorure d'acétyle sur les acides camphoramiques substitués on obtient des corps que nous

1) Liebig's Annalen 226, p. 1.

Digitized by Google

désignons sous le nom d'isoimides[1]). Pour la préparation de ces isoimides nous nous sommes servis aussi souvent de l'oxychlorure de phosphore au lieu du chlorure d'acétyle.

Nous avons étudié plus en détail la camphorméthylisoimide. Après plusieurs essais nous nous sommes arrêtés pour sa préparation au procédé suivant. On chauffe l'acide camphorméthylamique (1 partie) avec du chlorure d'acétyle (3 parties) pendant $1^1/_2$ heures à environ 80°. Quand on se sert de l'oxychlorure de phosphore on prend 2 parties de celui-ci sur la même quantité de l'acide et l'on chauffe à 100°—110°. Il se dégage de l'acide chlorhydrique. Après refroidissement on traite le liquide avec du sulfure de carbone, pour enlever autant que possible l'excès du chlorure ou de l'oxychlorure. Le résidu huileux insoluble contient l'isoimide que l'on obtient de la manière suivante. On le dissout dans de l'eau froide, et on ajoute à la solution de l'éther et puis de la potasse ou de la soude en excès en agitant en même temps. Après évaporation de l'éther on obtient l'isoimide brute ($^1/_2$ partie environ). Pour la purifier on dirige à travers sa solution dans l'éther anhydre un courant d'acide chlorhydrique; la combinaison chlorhydrique qui se dépose est filtrée et lavée avec de l'éther sec. On ajoute alors au sel de l'éther et puis une lessive de potasse en ayant soin de bien agiter. Par l'évaporation de la solution éthérée on obtient l'isoimide que l'on sèche sur des plaques poreuses. Pour l'analyse nous l'avons recristallisée dans de l'éther anhydre et séchée sur de l'acide sulfurique.

I. 0.2034 gr. donnèrent 0.1657 gr. H_2O et 0.5033 gr. CO_2.
II. 0.3969 „ „ $23^1/_2$ c.c. d'azote à 12° et sous une pression de 768 m.m.

1) L'acide camphoramique lui-même donne avec le chlorure d'acétyle une isoimide que nous n'avons cependant pu isoler à l'état pur. voir p. 21.

Digitized by Google

Calculé pour $C_8H_{14}.C_2O_2.AzCH_3$		Trouvé. I.	II.
C	67.7	67.5	—
H	8.7	9.1	—
Az	7.2	—	7.1

La camphorméthylisoimide se dépose de sa solution éthérée sous forme de petits cristaux, prenant souvent la forme de tablettes oblongues et fondant de 134° à 136°. Elle est assez soluble dans l'alcool, l'éther, l'éther acétique, le benzène et aussi à chaud dans l'éther de pétrole. L'eau froide transforme l'isoimide, sans en dissoudre plus que des traces, en acide camphorméthylamique; l'acide chlorhydrique dilué la dissout d'abord, mais bientôt la même transformation a lieu. Comme nous l'avons déjà dit, la combinaison de l'isoimide avec l'acide chlorhydrique se dépose, quand on dirige un courant de ce dernier à travers la solution éthérée de l'isoimide. Comme les résultats de nos analyses de ce sel nous font douter de sa pureté, nous ne les publions pas [1]). Quand on ajoute de la méthylamine aqueuse à l'isoimide, celle-ci se transforme en camphoryldiméthyldiamide. On obtient cette diamide sous la forme d'une poudre cristalline, quand on ajoute de l'éther à sa solution alcoolique. Elle fond de 244° à 247°.

I. 0.2206 gr. séchés à 90°—100° donnèrent 0.2002 gr. H_2O et 0.5175 gr. CO_2.

II. 0.2212 gr. donnèrent $23^1/_4$ c.c. d'azote à $14^1/_2$° et sous une pression de 761 m.m.

Calculé pour $C_8H_{11}<^{CO.AzH.CH_3}_{CO.AzH.CH_3}$		Trouvé. I.	II.
C	63.7	64.—	—
H	9.7	10.1	—
Az	12.4	—	12.4

1) Il ressort cependant de ces analyses, que l'acide chlorhydrique et l'isoimide se sont combinés à molécules égales.

Digitized by Google

En chauffant avec précaution la camphorméthylisoimide au-delà du point de fusion, une réaction a lieu, se manifestant par un dégagement de chaleur. L'isoimide se transforme en camphorméthylimide, distillant de 265° à 270°. Pour l'analyse cette dernière fut cristallisée dans l'éther de pétrole, puis dans l'alcool dilué. Séchée sur de l'acide sulfurique, elle fondait à 44°—45° [1]).

I. 0.1945 gr. donnèrent 0.1556 gr. H_2O et 0.4783 gr. CO_2.
II. 0.4008 „ „ 24 c.c. d'azote à 17° et sous une pression de 758 m.m.

Calculé pour $C_{11}H_{17}AzO_2$		Trouvé. I.	II.
C	67.7	67 1	—
H	8.7	8.9	—
Az	7.2	—	6.9

Nous avons encore préparé l'éthylisoimide et la benzylisoimide de l'acide camphorique. On les obtient de la même manière que l'isométhylimide. La première se dépose par le refroidissement de sa solution dans l'éther de pétrole en tablettes, fondant de 80° à 82°.

I. 0.209 gr. séchés sur de l'acide sulfurique donnèrent 0.1787 gr. H_2O et 0.5236 gr. CO_2.
II. 0.405 gr. donnèrent $23^1/_8$ c.c. d'azote à 17° et sous une pression de 758 m.m.

Calculé pour $C_8H_{14}.C_2O_2.AzC_2H_5$		Trouvé. I.	II.
C	68.9	68.3	—
H	9.1	6.5	—
Az	6.7	—	6.6

Par l'évaporation de sa solution éthérée la camphorben-

1) Le point de fusion de la méthylimide, obtenue suivant d'autres méthodes, se trouve à 40°—42° (voir p. 13); les propriétés de ces différentes substances ne laissent cependant pas de doute, qu'elles ne soient identiques.

Digitized by Google

zylisoimide se présente à l'état de petites tablettes, fondant de 63° à 66°.

I. 02219 gr. séchés sur de l'acide sulfurique donnèrent 0.1636 gr. H_2O et 0.6131 gr. CO_2.

II. 0.5700 gr. donnèrent 24 c.c. d'azote à $9^1/_2$° et sous une pression de 770 m.m.

Calculé pour $C_8H_{14}.C_2O_2.AzC_7H_7$		Trouvé. I.	II.
C	75.3	75.4	—
H	7.7	8.2	—
Az	5.2	—	5.1

Malgré maints efforts il nous a été impossible jusqu'à présent d'isoler les isoimides substituées d'autres acides orthobibasiques [1]). Chez l'acide phtalique seulement nous avons pu démontrer leur formation. Quand on chauffe l'acide phtalméthylamique avec du chlorure d'acétyle, on obtient un produit qui, lavé avec du sulfure de carbone, contient des quantités notables d'acide chlorhydrique. Il se dissout à froid dans l'eau; bientôt de l'acide phtalméthylamique se dépose. La méthylamine aqueuse le transforme en phtaldiméthyldiamide (qui fond de 183° à 185° en se décomposant). Quand on le chauffe, de l'acide chlorhydrique se dégage; ce qui distille est de la phtalméthylimide. Comme ces réactions correspondent à celles de la camphorméthylisoimide, nous nous croyons en droit de considérer le produit en question comme de la phtalméthylisoimide combinée, du moins en partie, avec de l'acide chlorhydrique.

1) Bien que nous ne les ayons non plus pu obtenir à l'état pur, il nous semble découler des observations, citées plus loin, que les isoimides non substituées des acides orthobibasiques sont formées dans certaines conditions (voir p. 21).

Digitized by Google

Quelle constitution doit on attribuer à ces isomides de l'acide camphorique? On pourrait se figurer, qu'elles ne diffèrent des imides que par leur poids moléculaire. Nous avons pu démontrer cependant que ceci n'est pas le cas. Les poids moléculaires de la méthylimide, de la méthylisoimide et de l'éthylisoimide [1]) furent déterminés en partie selon le procédé de M. Beckmann, en partie selon celui de M. Raoult; on les trouva d'accord avec la formule

$$C_8H_{14}.C_2O_2AzX(X = CH_3.C_2H_5).$$

Il nous semble découler de quelques observations dont nous parlerons tout à l'heure, que l'isomérie entre ces imides et ces isoimides est de nature chimique. Rappelons que dans un mémoire publié dans ce Recueil [2]) nous avons pu démontrer, avec assez de certitude à ce qui nous semble, que la phtalimide est le composé symétrique de la formule $C_6H_4<^{CO}_{CO}>AzH$. Il paraît alors probable que les imides des autres acides bibasiques, entre autres celles de l'acide camphorique, aient une constitution analogue, c'est à dire qu'elles soient symétriques aussi. Aux isoimides nous attribuons au contraire les formules dissymétriques. Elles sont formées d'après les équations

$$C_8H_{14}\begin{matrix} C & AzHR \\ & O \\ & COOH \end{matrix} + CH_3.COCl =$$

$$(A) \qquad = C_8H_{14}<\begin{matrix} C & AzR \\ & OH \\ & COOH \end{matrix} + CH_3.COCl =$$

$$= C_8H_{14}<\begin{matrix} C{=}AzR \\ >O \\ C{=}O \end{matrix} + CH + CH_3.COOH.$$

Dans cette réaction l'acide chlorhydrique se combine, du

1) Nous devons ces déterminations à MM. J. Arendsen de Wolff et J. Docters van Leeuwen à qui nous adressons tous nos remerciements.

2) Ce Recueil XI, p. 84.

Digitized by Google

moins partiellement, aux isoimides, probablement avec formation des composés

$$C_8H_{14}\begin{cases} C<\begin{matrix}AzHR\\Cl\end{matrix} \\ >O \\ C=O \end{cases}$$

Voici les raisons qui nous conduisent à cette interprétation. Dans une étude sur l'action de l'ammoniaque sur le chlorure de phtalyle [1]) nous avons déjà admis la formation, comme produit intermédiaire, d'une imide dissymétrique que nous n'avons pu isoler et qui, dans la réaction susdite, est transformée par l'ammoniaque en acide orthocyanobenzoïque [2]).

$$C_6H_4\begin{cases} C=Cl_2 \\ >O \\ C=O \end{cases} + AzH_3 = C_6H_4\begin{cases} C=AzH \\ >O \\ C=O \end{cases} + 2\,HCl$$

$$C_6H_4\begin{cases} C=AzH \\ >O \\ C=O \end{cases} + AzH_3 = C_6H_4<\begin{matrix}CAz\\COOAzH_4\end{matrix}.$$

Or, si l'action du chlorure d'acétyle et de l'oxychlorure de phosphore sur les acides camphoramiques substitués a lieu selon les équations (A), et si la même réaction peut être appliquée à des acides analogues non substitués $C_m H_n<\begin{matrix}CO\,.\,AzH_2\\COOH\end{matrix}$,

1) Ce Recueil l. c.

2) Nous tenons à faire la remarque suivante. En déterminant de nouveau le point de fusion de différents échantillons d'acide orthocyanobenzoïque, préparés il y a plus d'un an, nous avons trouvé que ce point s'est abaissé considérablement. Tandis que l'acide fondait alors à environ 180°, pour se solidifier ensuite en se transformant en phtalimide, il se liquéfie maintenant à environ 150° et se fige peu après. — Nous ne saurions dire encore quelle transformation a eu lieu; nous tenons seulement à communiquer cette observation, parce que M. Auger, dans son travail sur les chlorures de quelques acides bibasiques (Annales de Chimie et Physique, 6e sér. 22, p. 289), a trouvé pour l'acide orthocyanobenzoïque environ le même point de fusion (145°). Probablement ce savant a employé, pour sa détermination, un échantillon qui avait séjourné pendant quelque temps.

Digitized by Google

il sera possible de transformer l'acide phtalamique en phtalisoimide et (en tirant parti des résultats obtenus avec le chlorure de phtalyle) en acide orthocyanobenzoïque.

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\,.\,AzH_2\\COOH\end{matrix} + CH_3COCl = C_6H_4 \begin{matrix}C=AzH\\OH\\COOH\end{matrix} + CH_3COCl =$$

$$= C_6H_4 \begin{matrix}C=AzH\\>O\\CO\end{matrix} + HCl + CH_3\,.\,COOH$$

$$\text{et } C_6H_4 \begin{matrix}C=AzH\\>O\\C=O\end{matrix} + AzH_3 = C_6H_4<\begin{matrix}CAz\\COOAzH_4\end{matrix}.$$

L'expérience a démontré que ceci est le cas [1]). Nous n'avons pu, il est vrai, isoler l'imide dissymétrique, mais il nous a été possible de la transformer par l'action de l'ammoniaque en acide orthocyanobenzoïque.

Nous n'avons pas réussi non plus à isoler la camphorisoimide à l'état pur; sa présence dans le produit obtenu par l'action du chlorure d'acétyle sur l'acide camphoramique $C_9H_{14}<\begin{matrix}CO\,.\,AzH_2\\COOH\end{matrix}$ peut cependant être déduite de ce que l'ammoniaque le transforme en un acide $C_8H_{14}<\begin{matrix}CAz\\COOH\end{matrix}$.

D'autres acides analogues $C_xH_y<\begin{matrix}COAzH_2\\COOH\end{matrix}$ semblent encore pouvoir subir la même transformation; nous reviendrons sur ce sujet dans un mémoire ultérieur.

Nous avons réuni dans le tableau suivant les imides et les isoimides connues de l'acide camphorique.

---

1) On doit employer ici le chlorure d'acétyle et non pas l'oxychlorure de phosphore.

Digitized by Google

$$C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>AzH$$

Camphorimide; point de fusion 248°—249°.

—

$$C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>AzCH_3$$

Camphorméthylimide; point de fusion 40°—42°.

$$C_8H_{14}\begin{matrix}C=AzCH_3\\>O\\C=O\end{matrix}$$

Champhorméthylisoimide; point de fusion 134°—136°.

$$C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>AzC_2H_5$$

Camphoréthylimide; point de fusion 49°—50°.

$$C_8H_{14}\begin{matrix}C=AzC_2H_5\\>O\\C=O\end{matrix}$$

Camphoréthylisoimide; point de fusion 80°—82°.

$$C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>AzC_7H_7$$

Camphorbenzylimide; point de fusion 58°—62°.

$$C_8H_{14}\begin{matrix}C=AzC_7H_7\\>O\\C=O\end{matrix}$$

Camphorbenzylisoimide; point de fusion 63°—66°.

Qu'il nous soit permis, en terminant, d'adresser tous nos remerciements à M. M. VAN BREUKELEVEEN qui a bien voulu se charger presque exclusivement de la partie expérimentale de ce travail.

Delft/Amsterdam, Mars 1893.

Digitized by Google

Sur l'éther ortho-éthylcamphorique,

PAR M.M. S. HOOGEWERFF ET W. A. VAN DORP.

Depuis peu plusieurs auteurs [1]) ont fixé l'attention sur le fait, que les mono-éthers méthylique et éthylique de l'acide camphorique, désignés par M.M. BRUEHL et BRAUNSCHWEIG [2]) sous le nom d'ortho-éthers, peuvent être obtenus très facilelement par l'action du méthylate et de l'éthylate de sodium sur l'anhydride camphorique.

Cette même observation a été faite par nous [3]). Nous ne serions cependant pas revenus sur ce sujet, si nous n'avions pas trouvé que l'éther ortho-éthylcamphorique est un corps solide à la température ordinaire, tandis qu'il n'a été obtenu jusqu'ici à ce qu'il paraît, (voir la littérature que nous venons de citer) qu'à l'état huileux. Nous avons opéré de la manière suivante. L'anhydride camphorique (1 mol.) fut dissout dans de l'alcool éthylique absolu, contenant de l'éthy-

1) CAZENEUVE, Comptes Rendus 116, p. 148 et Bulletin de la Soc. Chimique 1893, p. 90.

HALLER, Comptes Rendus 114, p. 1516.

WALKER, Journ. Chem. Soc. Dec. 1892, p. 1088.

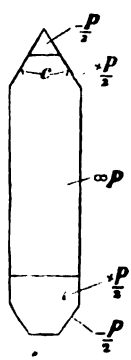
BRUEHL et BRAUNSCHWEIG, Ber. d. Deutschen Chem. Ges. 26, p. 284.

2) Ber. d. Deutschen Chem. Ges. 25, p. 1796.

3) Voir le procès-verbal de la séance du 28 janvier 1893 de l'académie royale néerlandaise des sciences.

Digitized by Google

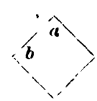
late de sodium (1 mol.); après évaporation du liquide au bain-marie le résidu fut dissous dans l'eau; en traitant la solution avec de l'éther, après l'avoir acidulée avec de l'acide chlorhydrique, on lui enleva l'ortho-éther camphorique. Celui-ci se déposa à l'état huileux par l'évaporation de l'éther; la majeure partie se figea cependant après quelque temps. Nous l'avons purifié de deux manières différentes. Une fois nous l'avons cristallisé dans de l'éther sec, après l'avoir fait séjourner sur de la porcelaine dégourdie. Une autre fois nous l'avons précipité par de l'eau de sa solution dans de l'acétone. Ces opérations furent répétées jusqu'à ce que le point de fusion ne changeât plus. L'éther ortho-éthylcamphorique se dépose de sa solution éthérée sous forme de beaux cristaux, fondant de 46° à $47^1/_2$°. M. Behrens à Delft a bien voulu les soumettre à un examen cristallographique; nous lui adressons tous nos remerciements.



Type cristallin: ortho-rhombique. Les cristaux sont hémiédriques. Formes observées

$$\infty P; + \frac{P}{2}; - \frac{P}{2}.$$

$$\angle a = 81°$$
$$\angle b = 99°30'$$
$$\angle c = 75°30'.$$



L'ortho-éther, obtenu en dirigeant un courant d'acide chlorhydrique à travers une solution éthylalcoolique de l'acide camphorique, cristallisa de même en y ajoutant des traces de l'éther que nous venons de décrire. Après purification le point de fusion fut trouvé à 47°—$48^1/_2$°.

Les éthers cristallisés obtenus furent analysés après avoir été séchés sur de l'acide sulfurique: nous donnons ici les résultats.

I.	0,3292 gr.	donnèrent	0,7605 gr.	CO_2	et	0,2573 gr.	H_2O.
II.	0,3132 „	„	0,7322 „	CO_2	„	0,2495 „	H_2O.
III.	0,1789 „	„	0,4155 „	CO_2	„	0,1494 „	H_2O.

Digitized by Google

Calculé pour		Trouvé		
$C_8H_{14}<^{COOH}_{COOC_2H_5}$		I.	II.	III
C	63.2	63.—	63.8	63.3
H	8.8	8.7	8.9	9.3

L'analyse I se rapporte à un produit purifié en le dissolvant dans de l'acétone, pour II la substance a été cristallisée dans de l'éther, tandis que pour III nous avons employé un ortho-éther obtenu au moyen de l'acide chlorhydrique.

En terminant nous appelons l'attention sur le tableau suivant des points de fusion des éthers camphoriques acides.

	Ortho-éther	Allo-éther	Différence.
méthylique	76°	85°.5	9°.5
éthylique	48°	57°	9°.

Delft
Amsterdam Avril 1893.

Digitized by Google

EXTRAITS.

Contribution à la connaissance de la cerbérine,

PAR M. P. C. PLUGGE [1]).

La cerbérine est le principe toxique qui se trouve dans les graines de Cerbère Odollam Gaertn. Elle fut isolée pour la première fois en 1864, par M. le Dr. DE VRIJ qui lui donna son nom. Depuis, elle n'a plus été étudiée. La Cerbère Odollam, plante appartenant à la famille des Apocynées, et très voisine de la Tanghinia vénénifère Poir. qui fournit à M. ARNAUD la tanghinine, et de la Thévétia nériifolia Juss. dont M. DE VRIJ retira la thévétine, est un arbre de l'Inde continentale et de l'Archipel Indien; ses graines y servent souvent au suicide ou à un empoisonnement prémédité. Ces graines, d'abord de couleur jaune-blanchâtre, deviennent noires en les conservant. Elles contiennent environ 6.8 % d'eau, 2.4 % de cendres, et 77 % de matières grasses dont 44 % s'obtiennent par pression à chaud.

Les résidus, extraits par l'alcool à 80 % bouillant, ont

1) Ned. Tijdschr. v. Pharmacie, Chemie en Toxicologie 1893, p. 1.

Digitized by Google

fourni après distillation de la majeure partie de l'alcool, et traitement par l'éther de pétrole pour éliminer encore un peu de matière grasse, une cristallisation de cerbérine impure, noire qui fut lavée à l'éther de pétrole, décolorée par le noir animal, et recristallisée plusieurs fois dans de l'alcool absolu. Selon une autre méthode, l'auteur épuisa d'abord, avant l'application de l'alcool à chaud, les graines exprimées par de l'eau bouillante. La cerbérine, purifiée enfin par l'éther, constitue des cristaux incolores, inodores, amers, appartenant probablement au système orthorhombique. L'auteur en donne quelques dessins. Le point de fusion se trouve à 191—192° C.; pourtant un commencement de décomposition s'accuse déjà entre 180° et 185° par une coloration jaune. La cerbérine se dissout dans 8.83 p. de chloroforme, 12.43 p. d'alcool à 90 %, 27.27 p. d'alcool à 75 %, 14.7 p. d'alcool isobutylique, 48.87 p. d'alcool amylique, 178.5 p. d'éther, 544.7 p. de benzène, 813 p. de tétrachlorure de carbone, 4974 p. d'eau bouillante, 5555 p. d'eau à 20° C., 12487 p. de sulfure de carbone et 36730 p. d'éther de pétrole. Elle dévie à gauche la lumière polarisée. Le pouvoir rotatoire $(\alpha)_D$ se trouve en solution alcoolique et chloroformique un peu au dessus de — 74°, en solution éthérique à — 64°, 76, dans l'acide acétique glacial à — 80°,81. L'analyse élémentaire donna C 65.58 %, H 8.19 %, O 26.23 % en moyenne, la détermination du poids moléculaire par la méthode cryoscopique ainsi que par l'élévation de la température d'ébullition d'un dissolvant donna 485 environ, d'où l'auteur conclut à la formule $C_{27}H_{40}O_8$, isomère de celle de la tanghinine.

Les réactions de la cerbérine en solution aqueuse 1 : 5555 sont les suivantes.

Les réactifs qui précipitent les alcaloïdes en général, de même que l'acétate de plomb neutre, les chlorures ferrique et mercurique, le nitrate d'argent et le réactif de Millon ne donnent point de précipité. Des solutions de permanganate de potassium ou de chlorure ferrique additionné de ferricyanure de potassium, une solution ammoniacale de nitrate

Digitized by Google

d'argent, ne sont pas altérées à froid; la solution de Féhling non plus après une ébullition prolongée.

Une ébullition en présence d'acides inorganiques dilués rend la solution jaune citron.

La substance sèche traitée par l'acide sulfurique concentré prend d'abord une couleur orangée; presque aussitôt cette couleur se transforme en jaune. Après 15 à 30 minutes, le contour du liquide, quand on exécute l'expérience dans un verre de montre, accuse une coloration violette qui une heure après est devenue bleue, tandis qu'alors la couleur violette s'est étendue sur le reste du liquide, excepté souvent au centre où la couleur jaune a persisté. Cet aspect polychrome est très caractéristique.

L'acide sulfurique en présence d'un phénol (thymol, α-naphtol) ou d'une aldéhyde (furfurol, aldéhyde anisique ou homosalicylique, vanilline etc.) donne la même réaction, mais accélérée ou fortifiée quelquefois plus ou moins variée d'une manière caractéristique.

Ces colorations rendent probable, que la cerbérine doit être considérée comme un glucoside, renfermant, outre de la glucose, un phénol. En effet, en chauffant de la cerbérine en solution alcoolique avec de l'acide sulfurique au bain-marie, l'auteur obtint une solution jaune qui déposa, après dilution par l'eau, une matière jaune, très peu soluble dans l'eau, tandis qu'il reste en solution de la glucose que M. Plugge isola en forme de glucosazone par le réactif de M. Fischer. Pourtant la quantité de glucose formée semblait être trop petite pour admettre, qu'il ne se trouve pas un autre produit de décomposition en dehors des deux nommés. Quant au premier des deux, le corps jaune, l'auteur lui a donné le nom de cerbérétine. Ce corps prend naissance en quantité de 62 % environ de la cerbérine employée. par le procédé indiqué. Il constitue une poudre amorphe jaune citron, insoluble dans l'éther de pétrole, soluble dans l'alcool, le benzène, l'éther, le chloroforme, et ayant son point de fusion à 85°.5. Elle ne devie pas le plan de polarisation d'un rayon

Digitized by Google

polarisé. En présence de glucose ou d'aldéhydes elle se comporte envers l'acide sulfurique entièrement comme la cerbérine, tandis que cet acide colore la cerbérétine seule en rouge, puis en brun ou violet fané.

Cette expérience fait considérer la coloration de la cerbérine par l'acide sulfurique comme une réaction de la cerbérétine qui se forme en même temps que la glucose. L'analyse élémentaire donna pour la cerbérétine la composition $C_{19}H_{26}O_4$, selon laquelle une molécule de cerbérine $C_{27}H_{40}O_8$, en formant une molécule de cerbérétine, donnerait 64.6 % de ce corps.

La quantité trouvée, jusqu'à 63.14 %, vient beaucoup à l'appui de cette interprétation. Pourtant la détermination du poids moléculaire par l'élévation du point d'ébullition d'une solution alcoolique, donna 734 ; l'auteur ne décide pas, si ce chiffre indique une polymérisation, puisqu'il ne repose que sur une seule détermination.

En comparant la cerbérine à la tanghinine et à la thévétine, l'auteur conclut à la non-identité de ces trois corps.

Enfin l'auteur promet une étude plus étendue sur l'action physiologique de la cerbérine sur le coeur. Les expériences qu'il a faites jusqu'ici à ce sujet sont d'accord avec les résultats obtenus par M. Zotos N. Zotos que cet auteur a récemment publiés, quoique ce dernier savant ait expérimenté avec une cerbérine impure au point de vue chimique.

W.

Digitized by Google

La formule du chlorure de chaux,

PAR M. J. MIJERS [1]).

Dans une note parue dans le Zeitschr. f. anorg. Ch. [2]) M. G. LUNGE a critiqué les trois conclusions sur la formule du chlorure de chaux que M. MIJERS [3]) a déduites de ses expériences sur ce corps. D'après ces expériences cette substance serait un chlorure d'hydrate de chaux avec un atome de Ca tétravalent [$Cl_2Ca(OH)_2$], différant de la „matière blanchissante" $CaOCl_2$, obtenue par M. LUNGE en faisant passer un courant de Cl_2O sur du $CaCl_2$ hydraté. Ce savant ne peut admettre ces conclusions de M. MIJERS; les résultats des expériences de ce chimiste peuvent être expliqués, d'après l'opinion de M. LUNGE, tout aussi bien par la formule d'Odling $CaOCl_2 + H_2O$, et le chlorure de chaux doit ses propriétés à la présence de la „matière blanchissante".

Dans sa réponse à M. LUNGE l'auteur défend plus amplement ses idées, e. a. en donnant les résultats des recherches antérieures, non publiées encore. D'abord l'auteur a observé qu'en faisant absorber du chlore sec par de l'hydrate de chaux pur [$Ca(OH)^2$], ce dernier ne perd pas d'eau; puis il a constaté qu'en mettant du chlorure de chaux sous la cloche d'un exsiccateur, ce corps n'abandonne que du chlore (au commencement un peu d'eau). Or ces expériences en premier lieu ont éveillé chez lui l'idée que le chlorure de chaux serait peut être un corps dissociable, possédant une pression de dissociation, dépendant de la température et variable avec elle.

1) Z. f. anorg. Ch. III, 186.

2) II, 311.

3) Ce Rec. XI, 76. Voir aussi: Maandblad voor natuurwetenschappen, 1893, 5.

Digitized by Google

Pour réfuter l'opinion de M. LUNGE (que le chlorure de chaux contient la „matière blanchissante", découverte par lui) l'auteur appelle de nouveau l'attention sur les faits suivants: 1°. le chlorure de chaux est une substance dont la dissociation, au dessous de 70°, est normale; elle ne perd que du chlore qui est absorbé au refroidissement, la pression de dissociation, correspondant à la température, étant rétablie; 2°. la matière blanchissante de M. LUNGE ne se dissocie pas d'une façon normale. De plus la première substance, au dessus de 70°, fait naître outre le chlore, un peu de Cl_2O et d'oxygène; la seconde, jusqu'à une température de 170°, ne donne que du chlore en non les deux autres gaz.

Le chlorure de chaux, préparé à la température ordinaire, contient toujours de la chaux libre [il renferme tout au plus environ 40 % Cl, tandis que la formule $Ca(OH)^2 . Cl_2$ exige 49 %]. Ce phénomène ne saurait être expliqué si l'on admet que le chlorure de chaux est constitué de la „matière blanchissante" $ClCaOCl . H_2O$ de M. LUNGE. Car pourquoi toute la chaux n'est-elle pas transformée? L'auteur au contraire explique ce fait en faveur de son opinion par la remarque, que la tension de dissociation à la température ordinaire est encore assez grande [à 14° 18 m.m.] Il conclut par conséquent, qu'on a le droit d'admettre qu'il soit possible de préparer un chlorure de chaux, exempt de chaux libre à de très-basses températures.

M. LUNGE avait remarqué encore, qu'il a établi en commun avec M.M. SCHÄPPI et NAEF que le $CaOCl_2$ est combiné avec de l'eau en forme d'hydrate. Selon l'opinion de l'auteur cette conception au contraire n'est point du tout bien fondée; en faveur de son opinion l'auteur cite plusieurs parties des publications des chimistes mentionnés.

Le fait, établi par M.M. LUNGE et SCHÄPPI, que l'hydrate de chaux perd de l'eau à une température au-dessus de 290°, tandis que le chlorure de chaux abandonne de l'eau déjà au-dessous de 180°, est expliqué par M. MIJERS par la remarque qu'il va sans dire que le Ca tétravalent [dans la

Digitized by Google

substance $Cl_2Ca(OH)^2$] doit perdre de l'eau à une température plus basse que le Ca bivalent [dans le corps $Ca(OH)^2$].

L'auteur donne la formule $O\overset{IV}{Ca}Cl_2$ à la „matière blanchissante" de M. LUNGE, tandis que celui-ci admet la formule d'ODLING $\overset{II}{Ca}\begin{matrix}Cl\\OCl.\end{matrix}$

M. MIJERS fait remarquer encore [1]), que le chlorure de chaux possède pourtant quelques propriétés singulières, p. e. la formation spontanée d'oxygène, quand la substance est exposée à l'influence de la lumière solaire.

L. D. B.

Sur la théorie des solutions,

PAR M. J. H. VAN 'T HOFF [2]). (Réponse à M. LOTHAR MEIJER.)

M. LOTHAR MEIJER a de nouveau [3]) combattu la théorie de M. VAN 'T HOFF concernant la constitution des solutions et la pression osmotique. Il prétend que les idées énoncées par le chimiste hollandais ne pourraient se baser que sur des observations directes de la pression osmotique, et que les mesures exécutées jusqu'à ce jour sont tout juste en contradiction avec ces idées.

Le mémoire de M. VAN 'T HOFF a pour but de réfuter la critique mal fondée de M. MEIJER.

Il remarque d'abord que sa théorie se base, non pas sur les mesures osmotiques, mais sur la détermination de plu-

1) Maandbl. v. Natuurw. 1893, p. 12.
2) Zeitschr. für physikalische Chemie IX, 477.
3) Sitzungsber. der Königl. Preuss. Akad. XLVIII, 993.

Digitized by Google

sieurs grandeurs, ayant une liaison intime et étant en rapport quantitatif avec la pression osmotique, à savoir:

a. les coëfficients isotoniques,

b. l'abaissement du point de congélation,

c. la diminution de la tension,

d. l'élévation du point d'ébullition,

e. le changement de la solubilité des gaz par la pression,

f. les coëfficients de partage.

Il est clair que M. MEIJER, tout en niant la connexion nécessaire de ces phénomènes avec la pression osmotique, ne peut y attacher aucune importance réelle. M. VAN 'T HOFF se dispense d'entrer en discussion sur ce point, tant qu'on n'a pas infirmé les preuves de la connexion susdite, fondée sur la thermodynamique.

Quant à l'assertion de M. MEIJER, que les résultats des mesures osmotiques sont en contradiction directe avec les idées, énoncées par M. VAN 'T HOFF, il est facile de démontrer, qu'une discussion de la matière avec connaissance de cause mène à des conclusions entièrement différentes de celles de M. MEIJER.

En suivant pas à pas les arguments de M. MEIJER l'auteur arrive aux résultats suivants:

1°. L'osmose du sucre de canne par des membranes de diverse nature. M. MEIJER, tout en avouant que les résultats des expériences avec les solutions de sucre de canne et avec une membrane de ferrocyanure cuivrique donnent des résultats concordant avec la théorie, prétend que la pression osmotique varie suivant la nature de la membrane, et base son énoncé sur les chiffres obtenus avec des membranes de bleu de prusse et de phosphate calcique.

M. VAN 'T HOFF est d'avis qu'une démonstration théorique, comme l'a donnée M. OSTWALD [1]), est justement à propos dans le cas que nous considérons, parce qu'elle seule est

1) Lehrb. d. allg. Chem. 1, (2e édition) 1891, 662.

Digitized by Google

générale, tandis que, si l'expérience met à jour des perturbations dans l'emploi de la membrane de bleu de prusse, on pourra toujours se référer à l'infinité d'autres membranes possibles.

2°. M. MEIJER appuie sur la différence entre les résultats concordants, obtenus par M.M. PFEFFER et ADIE dans leurs expériences avec le salpètre et une membrane de bleu de prusse et les chiffres exigés par M. VAN 'T HOFF, différence qui parfois monte jusqu'à 100 p.c., mais il néglige de mentionner le fait déjà signalé par M. PFEFFER et confirmé par M. TAMMANN [1]), que la membrane de bleu de prusse est perméable pour le salpètre, et que par conséquent les chiffres obtenus par les susdits savants n'ont aucune valeur pour la décision de la question discutée.

M. VAN 'T HOFF remarque en outre que la valeur de i obtenue pour le salpètre (1.76) par M. DE VRIES [2]) selon la méthode plasmolytique, c'est à dire à l'aide d'une membrane imperméable pour le sel nommé, s'accorde très bien avec le chiffre déduit de la conductibilité électrique (1.8), et celui qu'a obtenu M. VAN EEK dans ses expériences sur l'abaissement du point de congélation, exécutées au laboratoire chimique de l'université d'Amsterdam (1.70—1.88 pour N = 0.2304—0.0576).

3°. Quant au sulfate potassique, M. MEIJER est d'avis avec l'auteur que les chiffres obtenus par les expériences avec une membrane de ferrocyanure cuivrique sont d'accord avec le calcul, pourvu qu'on admette une dissociation du sel allant presque jusqu'au double du nombre des molécules. L'auteur rappelle en outre que M. DE VRIES trouva une valeur de i = 2.3 pour une solution de 0.1 gramme-molécule dans un litre d'eau, tandis que le chiffre calculé était 2.34.

4°. Les résultats obtenus avec le sel de seignette et la membrane de ferrocyanure cuivrique au contraire ne sem-

1) Zeitschrift für physikalische Chemie IX, 97.

2) „ „ „ „ III, 109. Ce Recueil VIII, 330.

Digitized by Google

blent pas s'accorder avec la théorie, à moins qu'on n'admette une dissociation (selon la remarque de M. MEIJER), allant jusqu'à tripler environ le nombre des molécules, tandis que l'analogie du sel avec l'oxalate potassique neutre dont l'abaissement du point de congélation est = 36 selon M. RAOULT ne fait prévoir qu'un doublement approximatif.

Sur ce point M. VAN 'T HOFF remarque: 1°. que les expériences de M. VAN EEK sur l'abaissement du point de congélation des solutions de sel de seignette ont mené à une valeur de $\pm$ 2.4; 2°. que les chiffres de M. RAOULT ont rapport à des concentrations beaucoup plus considérables, et 3°. que les résultats obtenus par l'auteur lui-même, pour l'abaissement du point de congélation, donnent en effet pour le sel de seignette une valeur de *i* beaucoup plus élevée pour des concentrations plus faibles (2.44--2.50 pour N = 0.0694—0.0347).

5°. Par rapport à la combinaison du sucre de canne avec le chlorure sodique M. MEIJER déduit des conclusions tout à fait erronées des chiffres de M. PFEFFER, parce qu'il s'est mépris singulièrement quant à la signification et à l'ordre des colonnes paraissant dans le tableau de ce dernier savant.

De même que les chiffres de M. PFEFFER, ceux de M. ADIE ont fourni une base pour la critique de M. MEIJER. Mais ici encore il agit d'une manière assez légère. En effet il compare les valeurs de *i* trouvées par M. ADIE pour des solutions très diluées (0.05 gramme-molécule par litre) avec les chiffres déduits des expériences de M. RAOULT avec des solutions assez concentrées (quelques-unes contenaient jusqu'à 10 p. c. de substance dissoute). De cette manière il obtient des différences de 8—25 p. c. et pour le citrate disodique même un écart de 93 %.

Il est clair qu'en agissant ainsi on ne tient pas suffisamment compte du degré de dissociation electrolytique dans les solutions très diluées, mais en outre il faut avant tout savoir à quel point les sels employés dans les recherches

Digitized by Google

de M. Adie passent par osmose à travers la membrane employée. Des expériences exécutées à ce sujet par M. van 't Hoff sur des solutions à 10 p. c, avec une membrane de ferrocyanure cuivrique, donnèrent pour résultat, que le ferrocyanure potassique, le tartre émétique, le cobalticyanure potassique et en quelque sorte le citrate disodique seuls soutenaient l'épreuve. Les autrès ($KAzO_3$, $NaAzO_3$, K_2SO_4, $(AzH_4)_2SO_4$, KI, Na_2HPO_4, $KHCO_3$) passaient par la membrane en quantités assez considérables, et doivent donc être considérés comme impropres à apporter une décision dans la question discutée.

Remarquons enfin que les quatre sels nommés en premier lieu ont été examinés par rapport à leur influence sur le point de congélation. Quelques-uns paraissent en outre parmi les corps que M. de Vries avait employés dans ses recherches plasmolytiques, de sorte qu'on est à même de contrôler réciproquement les valeurs de *i* obtenues suivant deux méthodes différentes.

Les résultats sont très-satisfaisants, exepté pour le citrate disodique, comme le montre le tableau suivant.

Nom des sels.	Grammes-molécules par litre (N).	i (Expér. osmotique).	Abaissement du p. d. c. (d.)	i = [illegible]
Ferrocyanure potassique . .	1/10	2.74—3.24 (de Vries)	0.552	2.9[illegible]
"	1/20	3.02—3.12 (Adie)	0.3	3.17
"	1/40	3.18—3.66 "	0.162	3.43
"	1/80	3.21—3.54 "	0 086	(3.64
Tartre emétique. (Expér. de M. van Eek.)	1/20	1.2 "	0.12	1.27
"	1/80	1.23	0.095	(1.34
"	1/40	1.33	0.067	(1.42
Cobalticyanure potassique .	1/40	5.85—6.19 "	0.285	6.03
"	1/80	6.08—6.35	0.145	6.14
"	1/160	6.43—6.40	0.075	(6.35

Quant au citrate disodique, la divergence de 93 % entre le résultat de M. Adie ($i = 3.86$ pour 0.05 gramme-molécule, et $i = 4.4$ pour des solutions très diluées) et la valeur

Digitized by Google

de i calculée de l'abaissement du point de congélation (2.6 et 2.92) s'explique peut-être par une erreur de calcul de la part de M. Adie. M. van 't Hoff émet l'hypothèse que ce savant a trouvé des valeurs de moitié trop élevées, ce qui se pourrait bien lors de la préparation du citrate disodique par saturation jusqu'à $^2/_3$. M. de Vries trouva pour le citrate dipotassique (0.1 gramme-molécule) des valeurs de i gisant entre 2.32—2.47. En multipliant les chiffres de M. Adie pour le sel sodique par $^2/_3$ on obtient 2.57 et 2.93.

En résumant les résultats obtenus, on se convainc donc aisément que la critique de M. Meijer manque de fondement et que les expériences exécutées sur l'osmose par plusieurs auteurs, loin d'infirmer la théorie de M. van 't Hoff, sont d'accord avec elle, pourvu qu'on les considère sans préjugés et les soumette à un examen approfondi.

A. C. O.

Sur la courbe de solubilité de deux sels produisant aussi bien un sel double que des cristaux mixtes, étudiée spécialement pour les mélanges de sel ammoniaque et de chlorure ferrique,

par M. H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM [1]).

M. Bakhuis Roozeboom a fait des recherches très étendues sur la manière dont se comportent des solutions mélangées de chlorure ammonique et de chlorure ferrique pendant l'évaporation.

On doit à M. Fritsche (1839) la connaissance d'un sel double $4\,AzH_4Cl\,.\,Fe_2Cl_6\,.\,2\,H_2O$, mais il est notoire que les cristaux qui se déposent d'une solution mélangée sont, dans

1) Zeitschrift für physikalische Chemie X, 145. M. Roozeboom a déjà communiqué ses résultats dans la séance de l'Académie des Sciences d'Amsterdam du 19 décembre 1891.

Digitized by Google

la plupart des cas, des cristaux mixtes à proportion très variable des parties constituantes.

Tantôt l'auteur abandonnait les solutions à l'évaporation et la cristallisation spontanée, tantôt il y semait des particules de l'hydrate $Fe_2Cl_6 . 12 H_2O$, du sel double ou d'un cristal mixte, et laissait le mélange en repos à 15° pendant plusieurs jours. A la fin il secouait la liqueur à la même température pendant quelques heures, ou, s'il s'agissait de cristaux mixtes, pendant quelques jours. Le contenu en fer était déterminé sous la forme de Fe_2O_3, tandis que le chlore était dosé suivant la méthode de M. Volhard avec une liqueur décime d'azotate argentique.

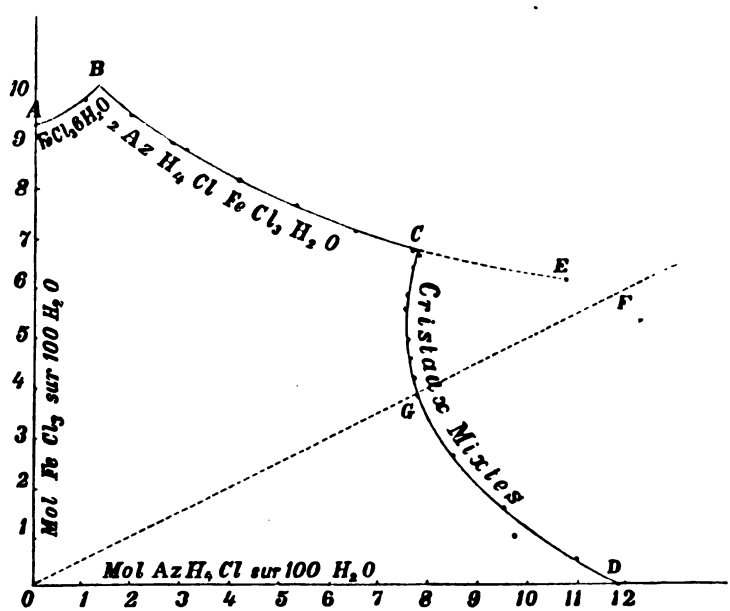
Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant:

N°. des analyses	Composition de la solution sur 100 parties d'eau. Parties de AzH_4Cl.	Parties de $FeCl_3$.	sur 100 moléc. d'eau. Molécules de AzH_4Cl.	Molécules de $FeCl_3$.	Composition des cristaux.	
1	0	83.88	0	9.30	$Fe_2Cl_6 . 12 H_2O$	
2	3.24	86.32	1.09	9.57	" "	
3	4.03	91.61	1.36	9.93	" + sel double.	
4	5.92	83.64	2.00	9.27	Sel double.	
5	8.31	78.77	2.79	8.71	"	
6	9.21	77.54	3.11	8.60	"	
7	12.08	73.20	4.05	8.09	"	
8	15.53	69.01	5.22	7.65	"	
9	19.12	64.83	6.41	7.18	"	
10	22.88	61.28	7.70	6.79	"	
11	32.04	56.00	10.78	6.21	"	
12	23.21	60.83	7.82	6.75	Cristaux mixtes contenant 7.29 %	de chlorure ferrique.
13	23.05	59.90	7.76	6.64	7.10 "	
14	22.63	53.47	7.62	5.94	5.55 "	
15	22.85	49.30	7.69	5.71	5.00 "	
16	22.90	45.42	7.70	5.03	4.40 "	
17	23.00	42.92	7.74	4.76	2.25 "	
18	23.23	39.13	7.81	4.34	3.80 "	
19	23.05	34.56	7.76	3.83	3.06 "	
20	25.33	25.43	8.52	2.82	1.64 "	
21	28.41	15.33	9.60	1.70	0.94 "	
22	32.55	6.15	10.95	0.68	0.31 "	
23	35.30	0	11.88	0	AzH_4Cl	

Digitized by Google

Dans la figure on donne une représentation graphique de la composition des solutions; les abscisses indiquent les quantités (en molécules) de salmiac, les ordonnées celles de chlorure ferrique sur 100 molécules d'eau. L'isotherme pour 15° consiste donc en trois courbes AB, BCE et CD qui ont leurs points d'intersection en B et C.

La petite courbe AB a rapport aux solutions qui peuvent être en équilibre avec $Fe_2Cl_6 . 12 H_2O$. Une addition de salmiac augmente la solubilité de cet hydrate de 9.30—9.93 molécules. Cependant dès que la teneur en salmiac excède les 1.36 molécules, le chlorure ferrique se transforme en sel double.



Le sel double peut exister à côté de plusieurs solutions dont la composition peut varier de B jusqu'à C. Quand on dissout encore dans celles-ci par élévation de température un peu plus de salmiac et de chlorure ferrique que la quantité correspondant à un point quelconque de la courbe, il se sépare un peu de sel double à 15°. De

Digitized by Google

cette manière l'auteur a exécuté quelques-unes des analyses 5—11. Dans d'autres expériences il composait, d'après la direction à peu près connue de la courbe, une solution correspondant à quelque point de la courbe, et après il agitait la liqueur avec du sel double afin d'atteindre exactement l'état d'équilibre. La ligne OF dans la figure indique les points qui correspondent à la proportion $\frac{AzH_4Cl}{FeCl_3} = 2$, existant dans le sel double et vérifiée par les analyses de l'auteur.

Quand la teneur en chlorure ferrique devient inférieure à celle qui correspond au point C, il se dépose des cristaux mixtes et les cristaux de sel double encore présents se transforment en cristaux mixtes. Ce changement d'état cependant peut se faire attendre quelque temps, de sorte qu'il est possible de réaliser une partie de la courbe au delà du point C. Il est clair que l'équilibre sera d'autant plus instable, que la composition de la liqueur s'éloigne de celle correspondant à C. L'analyse n°. 11 a rapport à un tel cas, représenté dans la figure au point E.

En prolongeant encore la courbe BC elle couperait la ligne OF environ au point F, représentant la composition de la solution pure saturée du sel double; celle-ci a un état d'équilibre très instable, de sorte qu'en tâchant d'obtenir une telle solution avec le sel double et l'eau (comme l'a fait l'auteur) il se dépose quantité de cristaux mixtes, avant que l'état de saturation ait été atteint, et la teneur de la liqueur diminue jusqu'à ce qu'elle corresponde à un des points de la courbe CD.

L'assertion de M. Fritsche que le sel double n'est pas décomposé par l'eau comme le chlorure ferrico-potassique, n'est donc pas rigoureusement juste; le fait est qu'il se dissout dans une quantité suffisante d'eau (dont la limite est indiquée dans la figure par le point G), et qu'il est décomposé par des quantités plus petites d'eau, en produisant non pas des cristaux de salmiac, mais des cristaux

Digitized by Google

mixtes ferrifères. Toutes les solutions dont la composition est située entre O et G sont stables, tandis que celles qui correspondent à la ligne GF doivent déposer des cristaux mixtes, et ne persistent que peu de temps à l'état instable.

M. Bakhuis Roozeboom a encore construit une courbe, représentant la connexion entre la teneur en fer des cristaux mixtes et de la solution.

Bien que la plupart des diverses déterminations s'accordent très bien avec la représentation graphique, on observe quelques irrégularités, inexpliquées jusqu'ici, de sorte qu'il serait prématuré de faire des spéculations sur les proportions numériques entre la teneur en fer dans les cristaux et l'eau-mère. Ainsi l'auteur a observé par exemple à diverses reprises, que dans les solutions des expériences 15 à 22 les premiers cristaux déposés à 15° dont la formation était provoquée par la dissolution d'une quantité déterminée de chlorure ammonique à une température plus élevée ne présentaient point de marche régulière quant à la teneur en fer. Celle-ci, en diminuant d'abord dans les premiers dépôts successifs, finissait par s'augmenter dans les cristaux paraissant plus tard.

Il reste encore à discuter la question, quel composé ferrique se combine au chlorure ammonique pour former des cristaux mixtes, et à décider si l'on a affaire ici à un cas d'isomorphisme.

A ce sujet l'auteur n'arrive à aucun résultat positif. M. Lehmann [1]), en se basant sur l'analogie du dichroïsme

1) Molekularphysik I, 428.

Digitized by Google

dans les cristaux mixtes et dans le sel double, admet que c'est ce dernier composé qui cristallise avec le chlorure ammonique. Le résultat des expériences de M. Bakhuis Roozeboom ne s'accorde pas avec cette hypothèse. En effet, d'après l'hypothèse de M. Lehmann, on devrait s'attendre à ce que les cristaux dont la composition correspond aux points de la ligne BC trahissent un contenu en salmiac. Or ceci n'est pas le cas. En outre le contenu des cristaux mixtes en eau de cristallisation (l'auteur trouva par la voie indirecte dans les cristaux riches en fer 8 H_2O sur Fe_2Cl_6) est en désaccord avec cette théorie. Enfin l'auteur s'est assuré qu'il n'était pas question d'un mélange isodimorphique; les cristaux appartenant à la courbe AB, consistant en chlorure ferrique à 12 H_2O tout à fait pur, ne contenaient aucune trace de chlorure ammonique; on déduit de ce fait que le chlorure hydraté nommé n'entre pas non plus dans la composition du sel double.

Remarquons ici que la recherche systématique des hydrates de Fe_2Cl_6, exécutée par l'auteur, lui a révélé l'existence de combinaisons avec 12 H_2O, 7 H_2O, 5 H_2O, 4 H_2O dont la première seule est stable à côté de la solution pure à 15°, tandis que la limite inférieure de stabilité du sel à 7 H_2O est située à 27°. Il se pourrait bien que cette limite se soit abaissée par le contenu de la solution en salmiac au-dessous de 15° C., et que par là l'hydrate à 7 H_2O se soit combiné au chlorure ammonique. Il est bien vrai que la détermination de l'eau de cristallisation accuse un contenu de 8 H_2O qu'on n'a rencontré jusqu'ici dans aucun des hydrates connus, mais il reste encore toujours la possibilité d'une erreur d'analyse menant à un chiffre trop élevé, erreur explicable surtout par l'hygroscopicité du sel à analyser.

Mais en admettant même que c'est en effet le sel à 7 H_2O qui entre dans les cristaux mixtes, le problème en question n'est pas encore résolu. En effet, l'hydrate à 7 H_2O est monocline, et manifeste à la lumière polarisée les mêmes

Digitized by Google

propriétés que M. LEHMANN a observées dans les cristaux mixtes et notamment un dichroïsme très prononcé. Au premier abord il semble donc très à propos d'admettre une distribution régulière de particules de cette substance double réfringente parmi les particules régulières du salmiac, comme l'ont fait M. LEHMANN et M. RETGERS [1]).

Selon cette conception ces cristaux mixtes représenteraient une catégorie particulière n'ayant rien de commun avec l'isomorphisme.

Cependant les observations de l'auteur sur le dichroïsme décrit prouvent, qu'il serait prématuré d'accepter l'explication donnée par M.M. LEHMANN et RETGERS. M. BAKHUIS ROOZEBOOM soumit toutes les cristallisations obtenues à un examen microscopique, et se convainquit, que presque tous les cristaux, les plus riches et les plus pauvres en fer, ne montraient pas le phénomène de la double réfraction. Il est utile de rappeler que tous ces cristaux s'étaient formés lentement à 15°.

Les cristallisations produites sous le microscope au contraire par la combinaison des parties constituantes montraient presque sans exception la double réfraction, phénomène qui passe lentement quand on abandonne les cristaux pendant quelque temps au repos, soit à l'état sec, soit entourés de leur eau-mère.

Ce fait, probablement inconnu à M. LEHMANN et M. RETGERS, infirme la théorie concernant la distribution régulière d'un chlorure ferrique hydraté parmi les particules cristallines du chlorure ammonique.

On pourrait expliquer la double réfraction des cristaux mixtes en supposant que les anomalies optiques seraient causées par des tensions intérieures, comme l'admet à quelque degré M. LEHMANN. (M. RETGERS, tout en admettant la valeur de cette explication, est cependant d'avis qu'elle seule ne suffit pas, en égard à l'intensité de l'anomalie optique.)

---

1) Zeitschrift für physik. Chem. IX, 385. Ce Recueil T. XI, 302.

Digitized by Google

Mais l'auteur a observé quelquefois sous le microscope des cristaux mixtes dont les quatre secteurs se rencontrent non pas dans un seul point, mais dans les angles d'un quadrangle; dans ce cas la substance limitée par ce quadrangle se montre isotrope, ce qui rend presque impossible la présence d'un hydrate anisotrope.

Si enfin on voulait admettre que le chlorure ferrique hydraté est présent dans les cristaux mixtes comme partie constituante isotrope, il devrait exister encore une modification régulière de $Fe_2Cl_6 . 7 H_2O$, ou une combinaison régulière avec 8 H_2O, inconnue jusqu'ici.

La double réfraction des cristaux mixtes formés au début trouverait alors son explication, soit en admettant une tension intérieure, soit dans le fait que la forme de $Fe_2Cl_6 . 7 H_2O$ serait monocline au début, mais régulière après quelque temps.

Il est probable que la position des trois courbes et leurs points d'intersection ne resteront pas les mêmes à des températures plus élevées ou plus basses que 15° C. En rangeant tous les isothermes d'après l'axe des températures on obtiendra les contours d'un corps solide pareil à celui qui a été construit par M. Schreinemakers [1]) dans ses recherches sur l'équilibre de KI et PbI_2 dans une solution aqueuse.

A la fin de son mémoire M. Bakhuis Roozeboom s'étend sur les divers cas qui peuvent se présenter dans les solutions contenant deux sels ou en général deux corps solides et sur la forme que prendront les isothermes de solubilité pour les différents types de mélanges.

Dans un dernier chapitre il traite du changement dans l'équilibre de saturation d'un mélange de sels en solution aqueuse par l'addition continuelle d'une des parties constituantes.

A. C. O.

---

1) Ce Recueil, T. XI, 160.

Digitized by Google

Sur les chlorures d'iode, spécialement par rapport à la loi de Raoult,

PAR M. W. STORTENBEKER [1]).

Le mémoire de M. STORTENBEKER contient les résultats de quelques nouvelles expériences concernant la chaleur de fusion des deux modifications du composé ICl et les poids moléculaires du monochlorure et du trichlorure d'iode. Ils mènent à quelques considérations sur le moyen d'appliquer la loi de Raoult pour le cas où la substance dissoute est une partie constituante du dissolvant.

Les résultats, obtenus par des déterminations calorimétriques, sont consignés dans l'aperçu suivant:

Déterminations.	Valeur obtenue pour 1 Gramme.	Valeur pour une molécule (161.9 Gr.) exprimée en grammes.
Chaleur spécifique de ICl liquide . . .	0.158	25.58 cal.
„ „ „ IClα	0.083	13.44 „
„ „ „ IClβ (approximative)	0.085	13.76 „
„ de fusion „ IClα	—16.42 cal.	— 2658 „
„ „ „ „ IClβ	—14.— „	— 2267 „
„ „ transformation de IClβ en IClα	1.25 „	203 „

Quant à la détermination du poids moléculaire selon la méthode de Raoult, l'auteur se servit comme dissolvant de l'acide acétique glacial. Ce corps n'est que difficilement attaqué dans l'obscurité par les chlorures d'iode. Presque

1) Zeitschrift für phys. Chemie X, 183. Voir les recherches antérieures de l'auteur dans ce Recueil VII, 152.

Digitized by Google

tous les autres dissolvants en usage se décomposent sous l'influence des composés de chlore et d'iode.

Dans les recherches sur le monochlorure on peut se servir des appareils de Beckmann (pipettes, etc.); mais l'agitateur en platine doit être remplacé par un appareil en verre. Le trichlorure au contraire doit être sublimé, à cause de sa volatilité et son hygroscopicité, dans des tubes en verre scellés à la lampe; au début de l'expérience cryoscopique on casse ces tubes aux bouts étirés et on les jette avec leur contenu dans l'acide acétique. Le poids de trichlorure employé est déduit en soustrayant le poids du verre de celui du tube chargé et scellé.

Voici les résultats obtenus par l'auteur:

Monochlorure.

N°.	T Point de fusion de l'acide acétique.	P Poids de la substance sur 100 gr. d'acide acétique.	τ Dépression du p. d. f.	$\frac{P}{\tau} \times 3$.
I	16°.625	0.6115 gr.	0°.145	164.5
		1 8342 „	0°.44	162.6
		2.900 „	0°.69	163.9
		4.132 „	0°.995	162
		5.259 „	1°.26	162.8
		7.557 „	1°.79	164.7
		après un jour	1°.905	—
		8.7028 gr.	1°.905 + 0°.315	161.2
II	15°.48 (contenant un peu d'eau)	1.9508 gr.	0°.40	190.2
		0.4243 „	0°.50	166.1
		Trichlorure.		
III	16°.59	1.405 gr.	0°.42	130.45
		4.453 „	0°.16	149.72
		6.899 „	1°.66	162.08
IV	16°.81	2.641 gr.	0°.76	153.53
		5.117 „	1°.27	157.13
		7.4728 „	1°.73	168.48
V	16°.55	2.005 gr.	0°.58	140.57
		après 3 heures.	0°.59	—

Digitized by Google

Il ressort de ces expériences que l'acide acétique pur résiste à l'action des chlorures d'iode, mais qu'un acide aqueux est attaqué par ces composés.

Pour le poids moléculaire du monochlorure l'auteur a donc trouvé le chiffre 161.9; il varie très peu avec la concentration. Il est probable que la molécule du monochlorure à l'état liquide doit être exprimée par ICl. Le trichlorure au contraire fournit des valeurs augmentant rapidement avec la concentration. Une construction graphique mène à une valeur d'environ 120 pour $\tau = 0$, et correspond à la formule linéaire $120.09 + 26.82\,\tau$. Il semble donc que le trichlorure se dissocie à une dilution à l'infini entièrement en $ICl + Cl_2$ dans la solution acétique; en effet le poids moléculaire 120 est environ égal à $\frac{ICl_3}{2}\frac{(232.7)}{}$.

L'auteur n'a pu trouver d'autres dissolvants pour les chlorures d'iode pouvant servir à des observations cryoscopiques. On peut se demander cependant si les composés eux-mêmes ne peuvent servir comme dissolvants l'un pour l'autre. Dans ses recherches antérieures, l'auteur a démontré que le point de fusion du monochlorure s'abaisse par un excès tant de chlore que d'iode. On peut donc considérer le monochlorure comme dissolvant pour les deux halogènes dans une expérience cryoscopique et dans la détermination du poids moléculaire des deux corps, pourvu que la dépression moléculaire du point de fusion soit connue pour ICl.

Cette constante, qu'on ne déterminerait pas facilement par la méthode directe, peut se déduire, au moyen de la formule de M. VAN 'T HOFF, du point de fusion et de la chaleur de fusion. En désignant la constante pour ICl_α par γ_α et celle pour ICl_β par γ_β, on obtient par le calcul:

$$\gamma_\alpha = 109.77 \qquad \gamma_\beta = 117.59.$$

Si maintenant on considère un liquide $I\ \ Cl_x$ $(x < 1)$ comme une solution de I dans ICl, et si l'on admet que la

Digitized by Google

molécule d'iode contient deux atomes, on arrive à la conclusion qu'on a:

$\frac{1-x}{2x}$ mol. d'iode sur 1 mol. de ICl,

$\frac{1-x}{2x}$ mol. en grammes de I_2 sur 161.9 gr. de ICl,

$\frac{1-x}{2x} \times \frac{100}{161.9}$ mol. en grammes de I_2 sur 100 gr. de ICl.

D'après la loi de Raoult on obtient les trois équations suivantes pour les cas où le monochlorure cristallise en ICl_α, ou en ICl_β, et enfin pour le cas où des molécules de ICl_3 sont dissoutes dans le ICl liquide:

$$\tau = \gamma_\alpha \times \frac{1-x}{2x} \times \frac{100}{161.9} \text{ (1)}; \quad \tau = \gamma_\beta \times \frac{1-x}{2x} \times \frac{100}{161.9} \text{ (2)};$$

$$\tau = \gamma \times \frac{1-x}{x-3} \times \frac{100}{161.9} \text{ (3)}.$$

Afin de contrôler la justesse de ces formules par l'expérience, l'auteur a de nouveau déterminé (suivant une méthode plus exacte [1]) que la méthode titrimétrique employée auparavant [2]) quelques points situés sur la courbe d'équilibre $I \cdots Cl_x$, ICl_α. De cette manière on trouve les $I \cdots Cl_x$ qui peuvent exister à diverses températures à côté de ICl_α solide, c'est à dire les mêmes données qui se déduisent des déterminations cryoscopiques.

Les températures observées dans les recherches antérieures et nouvelles de l'auteur étaient situées dans les limites 10° et 22°7, et les valeurs de x allaient de 0.692 à 1.91.

En substituant les valeurs de x et τ (pour $x < 1$) dans la formule (1), on obtient des valeurs pour γ_α qui doivent être

1) Transformation des halogènes en AgCl + AgI, et analyse quantitative du mélange en substituant l'iode dans AgI par le chlore.

2) Ce Recueil VII, 141 et suiv.

Digitized by Google

constantes et égales à $\frac{0.02\ T^2}{W}$, quand la loi de RAOULT est valable.

Voici les résultats obtenus:

τ	X	γ_a	W
1°.2	0.967	113.93	15.82
3°.2	0.921	120.87	14.91
7°.2	0.841	123.39	14.67
12°.2	0.762	126.56	14.24
17°.2	0.692	125.24	14.4

Trouvé pour $W(f_a)$ 16.42 cal. et pour $\gamma_a = 109.77$.

Un calcul analogue donnait les résultats suivants pour ICl_β:

τ	X	γ_β	W
6°.9	0.838	115.58	14.24
13°	0.717	106.66	15.44

Trouvé pour $W(f_\beta)$ 14 cal. et pour γ_β 117.59.

Il paraît donc au premier abord, que ces chiffres soient en accord avec la loi de RAOULT, mais le cas étudié par l'auteur diffère tant de celui où l'on a affaire à une solution saline, qu'une étude thermodynamique approfondie seule peut décider sur l'application ou non de la loi nommée. L'auteur s'étend donc à la fin de son mémoire sur cette matière dans une considération théorétique dont les éléments lui ont été fournis par M. le Prof. H. A. LORENTZ de Leide.

Le résultat final peut se résumer en ces quelques mots: que selon toute probabilité le monochlorure d'iode à l'état gazeux (et à fortiori à l'état liquide) peut être considéré comme très peu dissocié, contrairement à ce qui s'observe avec le trichlorure.

A C. O.

Digitized by Google

L'acide cyanhydrique dans les plantes,

PAR M. P. VAN ROMBURGH [1]).

Il y a quelque temps déjà que M. v. R. avait trouvé que les plantes fournissant le caoutchouc tels que Manihot Glaziovii Müll. Arg., Hevea brasiliensis Müll. Arg. et Hevea spruceana contiennent une substance, se décomposant avec production d'acide cyanhydrique; cette substance lui semble une combinaison peu stable de l'acide cyanhydrique avec l'acétone (peut être aussi avec du glucose).

Il a observé maintenant que les feuilles de l'Indigofera galegoïdes D.C. (Tarvem octan), plante indigène de l'île de Java, mais ne fournissant pas d'indigo, qui n'ont aucune odeur particulière, produisent, en les laissant digérer dans l'eau, une quantité considérable d'acide cyanhydrique et de benzaldéhyde. C'est la première fois que l'acide cyanhydrique est produit par une plante appartenant à la famille des Légumineuses.

F.

1) Séance de l'Académie Royale des Sciences d'Amsterdam, le 28 avril 1893. Communiqué par M. A. P. N. FRANCHIMONT.

Digitized by Google

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Sur une combinaison cétonique, dérivée de l'acide tartrique [1]),

PAR M. E. MULDER.

Le disodium-tartrate d'éthyle se transforme sous l'influence du chlorure d'éthyle en un produit, dit soluble, et en un autre, dit produit insoluble [2]). Quand on dissout le produit soluble dans de l'alcool en présence de chlorure cuivrique, et quand on verse ensuite cette solution dans de l'eau, on obtient une combinaison cuivrique cristallisée, déjà mentionnée dans le Mémoire précédent, mais dont on a poursuivi l'étude.

Sur la combinaison cuivrique cristallisée, dérivée du produit, dit soluble. Ce corps fut préparé plusieurs fois; des analyses furent faites de ces échantillons, offrant probablement assez de garanties

1) Avec un appendice, concernant quelques éthylates, et quelques faits ayant regard aux acides succinylsuccinique, pyruvique et tartrique.

2) Voir ce Recueil T. 9, p. 250, et T. 10, p. 171.

Digitized by Google

pour être chimiquement purs, et pouvant servir peut-être comme base du sujet qui nous occupe.

V. Le liquide alcoolique de la préparation X (recristallisée dans de l'alcool abs. ordinaire; voir plus tard) fut placé dans un exsiccateur, et le résidu fut cristallisé dans de l'éther abs.. Les cristaux étaient très bien formés et d'un éclat superbe. La matière fut brûlée avec un mélange de chromate de plomb et de bi-chromate de potassium, et mêlée intimement.

Une quantité de 0.6091 gr. de cette matière donna 0.9237 gr. de bioxyde de carbone et 0.2979 gr. d'eau.

VI. L'analyse suivante fut faite d'un produit qui n'avait pas été recristallisé. Il fut brûlé avec du chromate de plomb seul, avec lequel il fut mêlé intimement.

Une quantité de 0.3056 gr. de matière produisit 0.4704 gr. de bioxyde de carbone et 0.1536 gr. d'eau.

VII. Le produit cristallisé dans de l'alcool (voir plus tard prép. X) fut recristallisé dans de l'éther abs.. Pour l'analyse il fut mêlé avec du chromate de plomb.

0.3724 gr. de matière donnèrent 0.5717 gr. de bioxyde de carbone et 0.1873 gr. d'eau.

VIII. Le disodium-racémate d'éthyle donna de même avec le chlorure d'éthyle un produit soluble, et celui-ci avec le chlorure cuivrique un composé cuivrique cristallisé analogue (voir plus tard). Une quantité de 0.4757 gr. de matière donna 0.0829 gr. d'oxyde cuivrique, contenant 0.066207 gr. de cuivre.

En réunissant tous les résultats d'analyse de la combinaison cuivrique cristallisée, calculés sur 100 p. de la matière, on obtient:

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
carbone	—	41.8	41.6	—	41.4	42.0	41.9	—
hydrogène	—	5.5	5.7	—	5.4	5.6	5.6	—
cuivre	13.9	—	13.9	13.9	—	—	—	13.9

par conséquent en moyenne

Digitized by Google

		$C_{16}H_{24}CuO_{11}$ (C = 11.97, O = 15.96, Cu = 63.3) exige:
carbone	41.7	42.1
hydrogène	5.5	5.3
cuivre	13.9	13.9.

On pourrait s'étonner, que le dosage du carbone n'offre pas la même concordance que celui du cuivre. Mais cela tient probablement à ce que le corps en question brûle assez difficilement; aussi doit-on le mêler intimement avec les oxydants. Le produit non recristallisé, se trouvant à l'état de division le plus grand, donnait généralement la plus grande teneur en carbone.

Le dosage de cuivre par calcination est des plus simples, et peut fournir des résultats très exacts, quand on prend pour cela beaucoup de temps. On a contrôlé cette méthode de dosage, en traitant le résidu par calcination avec de l'acide azotique dilué, évaporant et calcinant avec les précautions nécessaires (ce qui exige quelques jours). La différence est généralement minime, la plus grande (avec un produit pur) étant celle qui suit; 0.4167 gr. de matière ayant donné 0.0725 gr. d'oxyde cuivrique par calcination (analyse III), donnait, étant traité avec de l'acide azotique dilué, 0.0731 gr. d'oxyde, donc une différence de 0.0006 gr., ce qui fait 14 p. c. de cuivre au lieu de 13.89 p. c.

Température de décomposition; eau de cristallisation. Afin de faire connaître la structure de la combinaison cuivrique cristallisée, il est du plus haut intérêt de savoir, si ce composé contient ou non de l'eau de cristallisation. Car en acceptant $C_{16}H_{24}CuO_{11}$ comme la formule moléculaire, la formule serait, en supposant la présence de 1 aq.: $C_{16}H_{22}CuO_{10}$, et $C_{16}H_{24}O_{10} = 2\,C_8H_{12}O_5$ serait celle du corps à l'état libre (Cu étant bivalent, $C_8H_{12}O_5$ pourrait être la formule moléculaire). Mais il se peut aussi, que $C_{16}H_{26}O_{11}$ doit être considéré comme étant $(C_8H_{13}O_5)_2O$.

On commençait par expérimenter avec la combinaison cuivrique recristallisée dans de l'éther abs. Placée sous un

Digitized by Google

exsiccateur (sans acide sulfurique; dans des expériences ultérieures on s'en est aussi servi) avec du sodium seulement, l'éclat des cristaux restait invariable. En chauffant les cristaux dans un petit tube effilé (comme tube de fusion), rempli en grande partie avec la matière, dans un bain d'huile avec un régulateur sensible, pendant environ une demi-heure à 110°, leur éclat ne changeait pas non plus. Mais la matière étant chauffée à 115°, dans les mêmes circonstances, la partie supérieure offrait un changement partiel; les cristaux devenaient opaques, ce qui était le cas à un plus haut degré en chauffant à environ 120°. Un petit morceau de papier de tournesol (porté d'avance dans la partie supérieure du tube effilé, fermé par un petit bouchon) s'était coloré en rouge à la partie inférieure. Chauffée à 130° (c'est encore toujours le même tube et la même matière), la partie inférieure commençait à fondre, la couleur devenant d'un vert foncé (le papier de tournesol se colorait relativement beaucoup plus en rouge); au contraire la partie supérieure, avec des cristaux opaques, n'entrait pas en fusion, ce qui est bien remarquable. On pourrait conclure de ce qui précède, que le composé cuivrique :

1°. ne contient probablement pas d'eau de cristallisation,

2°. n'a pas un point de fusion proprement dit,

3°. est peut être décomposé en le chauffant sous l'influence de l'air atmosphérique, et que dans cet état la température du point de fusion fictif se trouve élevée.

Bien que la couleur vert foncé du composé se rétablisse, quand il a séjourné quelque temps après la fusion, on ne pouvait constater des cristaux d'une manière décisive.

Afin d'éliminer l'influence de l'air atmosphérique, on mit un peu de sable (calciné d'avance) dans le petit tube sur la matière; à présent les cristaux, chauffés une demi-heure à 120°, et de même à 126°, conservaient leur éclat (aussi

Digitized by Google

le papier de tournesol ne s'était pas coloré en rouge). Mais à environ 129° la matière offrait ça et là des points foncés (par suite d'une coloration en vert foncé), elle fondait en masse plutôt à 130°, en colorant en même temps le papier de tournesol.

On le conçoit, en travaillant ainsi, la température de décomposition ne saurait être déterminée suivant la méthode ordinaire, qui prend un temps assez court pour l'expérience. Le bain fut porté alors à des températures de plus en plus hautes (toujours en se servant d'un régulateur; et de même à présent d'un peu de sable sur la matière). On voyait pourtant, ce qui était à prévoir, que la température de décomposition (fusion fictive) ne se laisse pas déterminer ainsi d'une façon correcte. Le temps devient bien court, mais la chance est plus que grande de surpasser la (soi-disante) température de décomposition. Le résultat par conséquent c'est qu'il faille tenir compte du temps. On traitera de ce sujet dans une communication spéciale.

De ce qui précède, il ne serait pas encore permis de conclure, que la combinaison cuivrique ne contienne pas d'eau de cristallisation; mais il en résulte que, si elle contient de l'eau de cristallisation, la température de décomposition (temp. de fusion fictive) est alors inférieure à celle où l'eau de cristallisation est éliminée (comme on le faisait observer déjà, la formule du composé pourrait être $(C_8H_{13}O_5)_2O$).

Sur quelques autres propriétés de la combinaison cuivrique. La solution alcoolique du composé cristallisé n'accuse pas de réaction acide avec du papier de tournesol. — La couleur verte de ce corps vire un peu au jaune, c'est plutôt un vert pré, tandis que p. e. celle du cuprum-acétylacétate d'éthyle (préparé pour terme de comparaison) est d'un vert virant peut-être un peu au bleu.

Le composé cuivrique en question se dissout très peu dans du chlorure d'éthyle à la température ordinaire; on prit 0.1 gr. du corps cuivrique sur 5 gr. de chlorure d'éthyle (le chlorure cuivrique anhydre y est insoluble).

Digitized by Google

Sur un produit cuivrique cristallisé à l'aspect légèrement changé. On préparait la combinaison cuivrique d'après la méthode ordinaire, et on la recristallisait dans de l'alcool abs. ordinaire, la masse cristalline étant placée sous un exsiccateur. Après quelques mois les cristaux avaient perdu leur éclat, ce qui n'etait pas le cas avec d'autres produits, de même recristallisés dans de l'alcool ou de l'éther abs., dans des circonstances qui étaient sensiblement les mêmes. On faisait une analyse de ces cristaux devenus mats à la surface.

Une quantité de 0.3497 gr. de matière donna 0.548 gr. de bioxyde de carbone et 0.1737 gr. d'eau; 0.4542 gr. fournirent 0.0808 gr. d'oxyde cuivrique par calcination (contenant 0.06452 gr. de cuivre); après addition d'acide nitrique dilué, évaporation et calcination le poids devint 0.0817 gr., contenant 0.06524 gr. de cuivre. Le carbone et l'hydrogène furent dosés d'après la méthode suivie au début. Calculé sur 100 p. cela revient à:

carbone	42.7
hydrogène	5.5
cuivre	14.4.

On le voit, la teneur en carbone et en cuivre est un peu plus haute, mais celle en hydrogène est restée sensiblement la même.

Pour la relation en atomes entre le cuivre et le carbone, on trouve sur 1 at. de cuivre 15.71 at. de carbone (la première calcination, répondant à 14.2 p. c. de cuivre, donnerait 15.92).

Sur le produit de décomposition de la combinaison cuivrique cristallisée par de l'hydrogène sulfuré. Une quantité de 2.125 gr. de matière fut dissoute dans 70 gr. d'alcool abs. ordinaire; on y ajouta une solution alcoolique d'hydrogène sulfuré en petit excès, on filtra ensuite, et on plaça le liquide filtré sous un exsiccateur avec de l'acide sulfurique. Il restait 1.239 gr. d'un liquide sirupeux, la formule $C_{16}H_{24}CuO_{11}$ = 454.38) exigeant 1.838 gr. d'un corps de la formule

Digitized by Google

$C_{16}H_{26}O_{11}$, ce qui donne une différence de 1.838 − 1.239 = 0.599 gr.. L'odeur marquante du produit frais faisait aussi songer à une décomposition partielle.

0.3691 gr. du produit donnèrent 0.6907 gr. de bioxyde de carbone et 0.2165 gr. d'eau;

0.3971 gr. de la même matière, ayant séjourné de nouveau sous l'exsiccateur, donnèrent 0.7296 gr. de bioxyde de carbone et 0.2299 gr. d'eau.

L'analyse fut faite avec du chromate de plomb; la substance fut introduite dans une nacelle.

Calculé sur 100 p. les nombres obtenus correspondent à:

	1.	2.	$C_{16}H_{26}O_{11}$ exige:	$C_{16}H_{26}O_{11} - H_2O$ exige:
carbone	51.0	50.1	48.7	51.0
hydrogène	6.5	6.4	6.6	6.4.

Le corps est peu soluble dans de l'eau, la solution étant colorée en rouge-cerise par du chlorure ferrique (précisément comme le fait p. e. le composé formé par le produit dit insoluble avec du gaz chlorhydrique). Avec de l'eau de baryte le corps donne une combinaison insoluble.

Les réactions avec du chlorure ferrique et de l'eau de baryte furent faites avec le produit après qu'il eût séjourné longtemps sous un exsiccateur. La solution aqueuse (filtrée d'une petite quantité d'une substance en suspension) produit avec une solution aqueuse de phénylhydrazine une combinaison incolore, cristallisant en lamelles biréfringentes, et qui se distingue facilement de la combinaison que l'acide pyruvique forme avec la phénylhydrazine, en ce que la seconde peut être cristallisée dans de l'eau bouillante[1]), tandis que la première, étant chauffée avec de l'eau, donne un corps liquide, ne cristallisant pas par le refroidissement. Aussi la seconde combinaison est-elle légè-

1) La combinaison éthylique ne fond non plus sous 100°. Voir: Handb. Orig. Chem. de Beilstein, III, p. 949.

Digitized by Google

rement colorée en jaune, et forme-t-elle des prismes (biréfringents). Le composé dérivé de notre produit montre bientôt sous l'eau des bulles de gaz, probablement du bioxyde de carbone.

La solution alcoolique n'est pas précipitée par une solution aqueuse de phénylhydrazine. En partant de la supposition, que la combinaison cuivrique cristallisée soit celle de l'éthyltartryltartrate d'éthyle, il pourrait se former un corps anhydre $C_{16}H_{24}O_{10}$ de la structure suivante:

$$C_2H_5O - CO - \overset{OH}{\overset{|}{CH}} - \overset{OC_2H_5}{\overset{|}{CH}} - CO - \underset{\underset{O}{|}}{\overset{CO - OC_2H_5}{\overset{|}{C}}} - CH - CO - OC_2H_5.$$

Mais disons-le encore une fois, la structure de la combinaison primitive est loin d'être démontrée; à plus forte raison c'est le cas pour ce dernier corps qui en dérive.

Le disodium-tartrate d'éthyle, en solution alcoolique, vis à vis du chlorure cuivrique et ferrique, et ce mélange vis à vis de l'eau. A une solution alcoolique de disodium-tartrate d'éthyle, faite de la manière ordinaire (0.29 gr. de sodium. 6 gr. d'alcool pur et 1.315 gr. de tartrate d'éthyle), on ajouta une solution alcoolique de chlorure cuivrique hydraté $CuCl_2 + H_2O$, savoir 0.479 gr. dissous dans 6 gr. d'alcool abs. ordinaire. Le tout forme une solution d'une belle couleur bleue, ne donnant pas de précipité avec 25 gr. d'eau. Dans cette expérience la relation est celle qui est exprimée par 2 Na et $^1/_2$ Cu. Dans celle qui suit on prit la relation donnée par 2 Na et Cu, toutes choses étant d'ailleurs égales. Le résultat fut encore le même, seulement la couleur de la solution est d'un bleu plus intense. Placée sous un exsiccateur, la liqueur laisse un résidu amorphe de couleur bleue, insoluble dans de l'éther abs..

On faisait déjà observer dans un Mémoire précédant, que le monosodium-tartrate d'éthyle se comporte envers le chlo-

Digitized by Google

rure cuivrique d'une façon analogue[1]) (2 Na sur Cu). Le but de ces recherches était de se convaincre, que le composé cuivrique cristallisé n'est pas une combinaison métallique de l'acide tartrique, mais bien un produit de décomposition de cet acide. C'est aussi dans ce but qu'on a traité le disodium-tartrate d'éthyle en solution alcoolique avec le chlorure ferrique anhydre Fe_2Cl_6 (sublimé), dissous dans de l'alcool, dans une relation exprimée par Fe_2Cl_6 et 6 Na. Il ne se forme pas de précipité, seulement la masse reste trouble même après filtration; la couleur est environ celle de l'hydroxyde ferrique. Versée dans de l'eau, la masse, d'abord trouble, devient limpide, pour donner après quelque temps un précipité de la même couleur. Il n'y avait pas trace de coloration en rouge-cerise.

Les combinaisons cuivriques et le composé ferrique qui se sont formés doivent être représentés probablement par les formules suivantes:

$$\begin{array}{l} C_2H_5O.CO.CH.CH.CO.OC_2H_5 \\ \quad Cu\begin{cases} O \\ O \end{cases} \qquad \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \\ C_2H_5O.CO.CH.CH.CO.OC_2H_5 \end{array}$$

ou comme combinaison sodique:

$$\begin{array}{l} C_2H_5O.CO.CH.CH.CO.OC_2H_5 \\ \quad Cu\begin{cases} O \\ O \end{cases} \qquad \begin{matrix} ONa \\ ONa \end{matrix} \\ C_2H_5O.CO.CH.CH.CO.OC_2H_5 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} C_2H_5O.CO.CH—CH.CO.OC_2H_5 \\ \qquad\qquad\quad | \qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad O-Cu-O \end{array},$$

et celle qui suit:

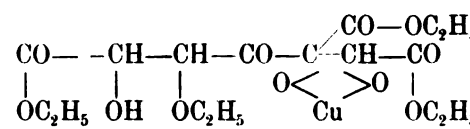
$$\begin{array}{l} C_2H_5O—CO—CH—O \\ \qquad\qquad\quad | \\ C_2H_5O—CO—CH—O \\ C_2H_5O—CO—CH—O \\ \qquad\qquad\quad | \\ C_2H_5O—CO—CH—O \\ C_2H_5O—CO—CH—O \\ \qquad\qquad\quad | \\ C_2H_5O—CO—CH—O \end{array} \begin{array}{l} \\ \\ Fe \\ \\ \\ \\ Fe \\ \\ \\ \end{array}.$$

1) Voir ce Recueil X. p. 197.

Digitized by Google

Pour le moment il ne pourrait être question de poursuivre l'étude de ces combinaisons métalliques. A présent il faut considérer plutôt comme un fait que comme une supposition, que p. e. dans la liqueur cupri-potassique de couleur bleue, le cuivre se trouve dans la partie alcoolique de la molécule.

L'éthylate de sodium vis à vis de la combinaison cuivrique cristallisée. L'analyse et le mode de formation tout aussi bien que quelques propriétés de ce composé lui faisaient donner provisoirement la formule de structure:



qui devra être contrôlée du reste et rectifiée vraisemblablement par des expériences nouvelles. C'est dans ce but qu'on voulut tâcher d'en dériver une combinaison cristallisée avec un métal monovalent, en même temps qu'on voulut réagir sur le reste OH, pour savoir si celui-ci est vraiment présent dans la molécule; on crut atteindre peut-être le but avec de l'éthylate de sodium.

Dans un petit tube effilé on introduisit (par un petit entonnoir; le tout pesé) la quantité exigée d'une solution de 0.1 gr. de sodium dissous dans 3 gr. d'alcool pur (se trouvant dans un tube d'essai, fermé avec un petit entonnoir scellé au bout; le tout pesé d'avance et après, avec la solution), puis on ajouta environ 5 gr. d'alcool pur, on pesa, on ajouta encore 0.1 gr. du composé cuivrique, et on agita le tube (contenant peu d'air) après l'avoir scellé.

On prit la relation exprimée par 1 jusqu'à et avec 8 Na sur Cu (en prenant pour base le dosage du cuivre, soit 13.9 p. c.). Les tubes avaient été lavés d'avance avec de l'alcool pur.

1 Na sur 1 Cu. La solution a plutôt une couleur vert-bleuâtre, et reste limpide pendant plusieurs heures. Mais ayant séjourné plus longtemps, elle dépose un

Digitized by Google

corps amorphe, en quantité relativement restreinte. Versée dans une solution diluée d'acide acétique (contenant 1 $C_2H_4O_2$ sur 1 Na), la combinaison cuivrique cristallisée primitive semble se précipiter. De ce qui précède, on pourrait peut-être tirer un argument pour la présence d'un groupe OH dans la molécule.

2 Na sur 1 Cu. Il se forme (toujours en agitant le mélange) une masse gélatineuse de couleur bleue, remplissant tout le réservoir. Après quelque temps, la masse gélatineuse se contracte plus ou moins, et la couleur devient plutôt bleu-verdâtre.

3 Na sur 1 Cu. Aussi dans cette expérience la couleur d'abord verte de la solution change en bleue, et toute la masse se prend en gelée (comme dans l'expérience précédente). Avec le temps, la couleur perd de même en intensité et en beauté, restant du reste bleue, tandis que le corps gélatineux se contracte. Le liquide surnageant est encore incolore. Placé sous un exsiccateur après filtration, il reste un corps amorphe de couleur bleu-verdâtre, se colorant en rouge avec du perchlorure de fer, ainsi que le liquide alcoolique filtré.

4 Na sur Cu. Le corps déposé au début est sensiblement moins volumineux. D'abord de couleur bleue, celle-ci avec le temps perd beaucoup en intensité et en fraîcheur.

5 Na sur Cu. La masse est de couleur bleue, mais elle est moins gélatineuse; aussi la couleur ne change pas vite. La partie liquide reste sensiblement incolore.

6 Na sur Cu. La masse est de même moins gélatineuse; la couleur bleue pourtant se maintient assez bien. Le liquide surnageant reste presque incolore.

7 Na sur Cu. Encore le même précipité, mais après quelques semaines la liqueur s'était colorée en jaune-brun.

8 Na sur Cu. La couleur bleue finit par devenir d'un caractère moins prononcé et plutôt brunâtre; la liqueur se colore graduellement en jaune-brun.

Le but des dernières expériences, surtout des deux der-

Digitized by Google

nières, était de dépasser la limite de saturation de l'acide présent ou formé.

Le composé de couleur bleue pourrait être une combinaison d'éthylate de cuivre mélangé ou combiné avec un dérivé sodique du corps primitif. C'est pourquoi on voulut faire connaissance avec cet éthylate.

Sur l'éthylate de cuivre. Ce corps, qui semble être inconnu jusqu'à présent, fut formé de la manière suivante. Dans un petit tube effilé (lavé d'avance avec de l'alcool pur) on introduisit (avec un petit entonnoir) environ 6 gr. d'alcool pur, et, après y avoir dissous 0.1 gr. de sodium, on le pesa, et on y ajouta ensuite 0.291 gr. de chlorure cuivrique anhydre ($CuCl_2$) (de sorte que la relation fut celle qui est exprimée par 2 Na sur Cu); le tube (contenant très peu d'air) fut scellé et agité. Le tout se prit en gelée de couleur bleu-foncé, bleu d'indigo.

Le chlorure cuivreux ne réagit pas sur l'éthylate de sodium dans ces circonstances.

Il s'entend que l'éthylate de cuivre $Cu<^{OC_2H_5}_{OC_2H_5}$, formé dans ces circonstances, peut être combiné avec de l'alcool, et même avec du chlorure de sodium (formé en même temps).

La dite réaction ne réussit point du tout avec l'alcool abs. ordinaire qui produit une masse moins volumineuse, de couleur vert foncé instable, virant jusqu'au brun.

En partant de 2 Na et 3 Na sur Cu, toute la masse se prenant en gelée d'une couleur bleue, il se peut qu'il se forme de l'éthylate de cuivre, quoique la couleur de celui-ci soit plus foncée et ressemble, comme on l'a déjà dit, au bleu d'indigo. Mais, quand cet éthylate est combiné avec le dérivé sodique du corps original, la couleur pourrait être notablement changée. La combinaison formée a, en tout cas, une

Digitized by Google

existence passagère, la masse gélatineuse se contractant avec le temps, et la couleur devenant moins vive, et bleu verdâtre, etc.. L'éthylate de cuivre au contraire se maintient assez bien, quand le tube scellé contient très peu d'air.

Il s'ensuit avec assez d'évidence de ce qui précède, que la molécule primitive est peu influencée par l'introduction de 1 Na sur Cu, mais que, en augmentant graduellement la quantité de sodium, elle est de plus en plus décomposée.

La soude caustique envers la combinaison cuivrique cristallisée. On avait déjà fait connaître [1]) qualitativement la manière dont se comporte la soude caustique envers ce composé cuivrique; à présent on a poursuivi cette réaction plutôt d'une manière quantitative, en travaillant de même dans des tubes effilés. La quantité exigée d'une solution alcoolique d'éthylate de sodium (soit environ 0.1 gr. de sodium et 3 gr. d'alcool) d'un titre connu fut mise dans un tube (on y introduisit par conséquent un peu d'alcool), puis on y ajouta environ 4 gr. d'eau, et ensuite 0.1 gr. de la combinaison cuivrique; le tube fut scellé et agité. On prenait la relation exprimée par 1 Na jusqu'à et avec 6 Na sur Cu (en se basant sur le dosage de cuivre, soit 13.9 p. c.).

1 Na sur Cu. Une partie seulement du composé cuivrique s'est dissous, la liqueur présentant une couleur bleu-verdâtre.

2 Na sur Cu. Tout fut presque dissous, la partie liquide offrait une teinte bleu-verdâtre. Après quelques semaines il s'est déposé un corps sensiblement de la même couleur, ayant quelque peu un aspect cristallin.

3 Na sur Cu. Le tube étant scellé, on était obligé d'agiter longtemps, avant que la combinaison primitive fût décomposée presque entièrement, comme cela peut se passer en partant de la relation exprimée par 2 Na sur Cu.

---

1) Voir ce Recueil T. 10, p. 197, 198.

Digitized by Google

Aussi presque le tout fut dissous. Mais ayant séjourné quelque temps, il se dépose un corps de couleur bleu-verdâtre, et quelques fois d'abord une autre substance cristallisée, ayant pourtant une existence passagère. En secouant de temps en temps, ces dépôts disparaissent, et il se forme un corps de couleur bleu-verdâtre en cristaux très légers de peu de dimension, la liqueur présentant de même une couleur bleu-verdâtre. Toutes ces transformations exigent quelques semaines. L'équilibre s'étant établi, en ouvrant le tube, on est frappé d'abord de l'odeur prononcée d'acétate d'éthyle. Après filtration, la matière cristalline fut mise entre du papier à filtre. Étant séchée, elle se présente ordinairement comme une masse floconneuse, soluble dans de l'eau. Cette solution se colore en rouge par le chlorure ferrique, de même quand, après avoir séjournée sous un exsiccateur jusqu'à siccité, elle est dissoute de nouveau dans l'eau. Il se dépose de cette solution un corps cristallin de couleur bleu-verdâtre, ne se colorant pas en solution par du perchlorure de fer. En y ajoutant de la lessive de potasse caustique, la couleur change en bleu, mais le cuivre n'est plus en solution, ce dont on peut se convaincre par filtration. Plus tard on espère pouvoir revenir sur cette combinaison cristalline cuivrique qui pourtant ne pourra que difficilement être purifiée par suite de la présence d'autres corps qui se forment en même temps, et parce que la quantité dont on peut disposer est relativement restreinte.

Quant à la formation d'acétate d'éthyle, l'éthyltartryltartrate d'éthyle ne contient pas moins de quatre groupes qui pourraient le fournir (voir la formule de la combinaison cuivrique p. 60), à savoir ceux qui suivent:

$$-\underset{\underset{OH}{|}}{C}-CO-OC_2H_5\,; \qquad -\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-\underset{\underset{OC_2H_5}{|}}{CO}\,; \qquad \underset{\underset{OC_2H_5}{|}}{CO}-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}- \quad \text{et} \quad -\underset{\underset{OC_2H_5}{|}}{CH}-CO-$$

4 Na sur Cu. Il se forme un précipité amorphe de couleur bleu-verdâtre, avec un liquide de la même couleur.

Digitized by Google

Ayant séjourné plusieurs semaines (comme toujours dans un tube scellé), on voit apparaître un corps cristallin d'une même couleur sous forme d'aiguilles fines.

5 Na sur Cu. Formation d'abord d'un précipité analogue, mais avec un liquide incolore. Aussi ce dépôt semble se transformer avec le temps en un composé cristallin.

6 Na sur Cu. Le résultat est encore le même environ que dans l'expérience précédente, sauf qu'à la longue il se forme une quantité minime seulement d'un corps cristallin, semblant être incolore.

La combinaison cuivrique cristallisée vis à vis de la phénylhydrazine. En ajoutant de l'eau au composé cuivrique, puis un peu d'acide chlorhydrique dilué, et après du chlorhydrate de phénylhydrazine (ou celle-ci seulement), il se forme, en secouant, un corps huileux. L'acétylacétate d'éthyle peut de même donner un corps huileux avec de la phénylhydrazine, comme l'a trouvé le premier M. Emil Fischer [1]). Mais M. Nef [2]) a observé, qu'on ne doit pas considérer ce corps huileux comme le premier produit de la réaction, qui est formé au contraire par une combinaison cristalline (en travaillant du reste en solution éthérée). D'après nos observations l'acétylacétate d'éthyle ne donne pas de corps huileux en solution acide par la présence d'acide chlorhydrique (pourtant bien avec du chlorhydrate de phénylhydrazine) dans des circonstances, dans lesquelles le composé cuivrique peut bien provoquer la formation d'un tel composé. La conclusion pourrait être par conséquent, qu'il n'existe pas d'identité entre ces deux corps huileux. La quantité nécessaire de matière fait encore défaut pour poursuivre ces recherches.

Le liquide mère de la combinaison cui-

---

1) Voir M. Knorr, Ann. Ch. Ph. 238, p. 137; Ber. 16, p. 2597.

2) l. c. 266 p. 52—138; en Extrait: Ber. 25, p. 18.

Digitized by Google

vrique cristallisée. Le rendement de ce composé étant assez limité, il s'en suit, que la majorité des produits de décomposition doivent se trouver dans le liquide mère. On est frappé d'abord de l'odeur toute particulière et pénétrante du liquide mère, qui ne se manifeste pas en mélangeant en solution alcoolique du produit soluble et du chlorure cuivrique.

Le liquide mère frais de la combinaison cuivrique cristallisée, de couleur verte, change en bleu par l'addition de soude. Il est coloré en rouge-cerise par du chlorure ferrique. Une solution aqueuse de phénylhydrazine donne d'abord un précipité d'oxyde cuivreux, puis un peu d'un autre précipité, peut-être cristallin, mais en quantité relativement limitée.

En plaçant le liquide-mère sous un exsiccateur (avec de l'acide sulfurique), on observe quelquefois la cristallisation, en quantité restreinte, d'un corps D, de couleur vert-bleuâtre. Le liquide décanté dépose à la surface un corps oléagineux, également en petite quantité; après filtration le liquide ne tarde pas à déposer du chlorure de sodium. Le liquide restant donne à la fin un mélange de substances qui ne produit pas de coloration avec le chlorure ferrique. Quand, après dissolution du résidu dans de l'eau, on ajoute au liquide peu à peu de l'eau de baryte, on obtient un précipité incolore.

Le corps D, séparé d'un autre dépôt par un lavage sur de la toile métallique, puis séché entre du papier à filtre, et placé ensuite sous un exsiccateur, se caractérise par la propriété d'être efflorescent, en conservant du reste tant soit peu la couleur primitive. Ce corps est très peu soluble dans l'eau et dans l'alcool, même en chauffant; il ne donne pas de coloration avec le chlorure ferrique.

Combinaison cuivrique dérivé du produit *insoluble* [1]). On prenait sur 5 gr. du produit insoluble

1) Voir ce Recueil T. 10, p. 190.

Digitized by Google

6.54 gr. de chlorure cuivrique ($CuCl_2$ + aq.), répondant à 2 Cu sur 2 Na (par conséquent le double de la quantité théorique), dissous dans 6 gr. d'alcool abs. ordinaire. Le mélange fut placé sous un exsiccateur (sans acide sulfurique), et la masse fut broyée de temps en temps. Un gaz se dégageait (probablement du CO_2). La masse fut mise, après quelques jours, sur un filtre, lavée à l'alcool jusqu'à l'épuisement du chlorure cuivrique, puis placée sous un exsiccateur (avec de l'acide sulfurique) entre du papier à filtre (plus tard on y plaçait un creuset avec du sodium). Le produit forme une masse amorphe de couleur verte, soluble dans de l'eau; il est coloré en rouge-cerise par du chlorure ferrique. Le rendement fut de 4.84 gr..

Une quantité de 0.3966 gr. de matière donna 0.2239 gr. de bioxyde de carbone et 0.0759 gr. d'eau;

0.3571 gr. de matière devinrent 0.2218 gr. après calcination; ce résidu traité avec de l'eau et mis sur un filtre, lavé, et calciné de nouveau donna 0.0859 gr. d'oxyde cuivrique, contenant 0.068602 gr. de cuivre.

Calculé sur 100 p. cela revient à:

carbone	15.4
hydrogène	2.1
cuivre	19.2.

Le corps obtenu doit être un mélange et contenir du chlorure de sodium. Le mode de préparation etc. offre de même peu de garantie pour la pureté de ce produit (en ne tenant pas compte de la teneur en chlorure de sodium). Mais on était bien obligé de suivre ce chemin; en tout cas, la relation de carbone et de cuivre, ressortant de l'analyse, peut nous apprendre quelque chose. On voit tout d'abord, qu'on a affaire à une autre combinaison cuivrique que celle qui est dérivée du produit soluble. Aussi ce corps cuivrique, déduit du produit insoluble, ne donne pas, avec de l'eau, de composé cuivrique cristallisé.

La solution du disodium-tartrate d'éthyle

Digitized by Google

dans du chlorure d'éthyle versée directement dans de l'éther abs.. Le disodium-tartrate d'éthyle fut préparé de la manière ordinaire, savoir avec 35 × 0.29 gr. de sodium, 35 × 6 gr. d'alcool pur et 35 × 1.315 gr. de tartrate d'éthyle; l'alcool fut éliminé ensuite dans le vide partiel d'hydrogène, d'abord à la température ordinaire, puis en chauffant jusqu'à et à 60° Le rendement fut 57.241 gr., la théorie exigeant 55.125 gr. de disodium-tartrate d'éthyle privé d'alcool. La masse fut traitée avec 35 × 3 gr. de chlorure d'éthyle pur dans un tube, scellé après, comme à l'ordinaire (en secouant de temps en temps), et fut dissoute dans environ deux jours. La solution trouble fut versée dans 196 gr. d'éther abs., se trouvant dans un ballon effilé et fermé avec un petit entonnoir de verre (ce dernier étant scellé en bas), puis placée sous un exsiccateur avec du sodium. Après deux jours de repos, la partie liquide fut décantée d'une masse visqueuse qui s'était déposée, et cette solution placée sous un exsiccateur (avec de l'acide sulfurique). Il se formait d'abord une masse gélatineuse, se convertissant graduellement en une masse vitreuse (A) d'une couleur jaune pâle (42.28 gr., une partie étant restée dans le dit dépôt), ayant la plus grande ressemblance avec le produit, dit le produit soluble.

Le dépôt fut traité avec de l'éther abs., et le mélange fut versé dans un vase (couvert d'une plaque de verre, et placé sous un exsiccateur avec du sodium). Mais ce dépôt ne tardait pas à former avec l'éther une masse gélatineuse remplissant presque le tout, et se comportant par conséquent d'une autre façon que ne le fait le dépôt prenant naissance dans la solution du disodium-tartrate d'éthyle dans le chlorure d'éthyle ayant séjourné, et qui fut nommé produit insoluble. Placé sous un exsiccateur avec de l'acide sulfurique, il restait 12.142 gr. d'un corps dur, coloré un peu en jaune (ayant l'aspect du produit, dit produit insoluble).

Composition du produit A et de la combi-

Digitized by Google

naison cuivrique cristallisée que l'on peut en préparer. Il se pourrait, que le produit A ait environ la même composition que le produit dit „soluble", mais que le dépôt offre une différence sensible. Un dosage de chlore du produit A pouvait bien donner un peu de lumière. Une quantité de 1.108 gr. du corps A produisit 0.359 gr. de ClAg, contenant 0.0888 gr. de chlore, ou sur 100 p. [1]):

chlore 8.01.

On le voit, il y a une différence quant à la teneur en chlore.

Dissous dans de l'alcool et mélangé avec du chlorure cuivrique en solution alcoolique [2]), puis versé dans de l'eau (tout comme auparavant), on obtenait de 4×3 gr. du corps A seulement 0.813 gr. de la combinaison cuivrique cristallisée ou 0.204 gr. sur 3 gr. du corps A. Et cette combinaison n'est pas pure, car l'alcool pur et l'alcool abs. laissent non dissoute une petite quantité d'une substance amorphe. Aussi le liquide mère a plutôt une teinte bleuâtre que verte, ceci étant le cas en travaillant dans des circonstances ordinaires.

Sur le disodium-racémate d'éthyle, et sur l'action du chlorure d'éthyle sur ce corps. Les produits soluble et insoluble ont quelques points de commun, ainsi qu'on l'a déjà fait observer plusieurs fois. Il restait à savoir, s'il y a ici un cas d'isomérie, ou une différence de composition p. e. par suite d'une substitution ou non du H d'un OH par C_2H_5. En tout cas il était intéressant de comparer le racémate d'éthyle avec le tartrate d'éthyle. C'est pourquoi on a transformé ce racémate en disodium-racémate d'éthyle, en suivant précisément le même chemin, c'est à dire qu'on a pris:

---

1) Voir ce Recueil T. IX, p. 256.

2) l. c. T. X, p. 193.

Digitized by Google

5 × 0.29 gr. de sodium,
5 × 6 „ d'alcool pur,
5 × 1.315 „ de racémate d'éthyle.

Ces corps étant mélangés, furent traités dans le vide partiel d'hydrogène, d'abord à la température ordinaire, ensuite en chauffant jusqu'à et à environ 60°. On obtint 8.252 gr. de disodium-racémate d'éthyle (la théorie exigeant 7.875 gr.), doués en général des mêmes propriétés que le disodium-tartrate d'éthyle. Le produit fut mis avec 5 × 3 gr. de chlorure d'éthyle dans un tube qu'on scella ensuite. La transformation s'accomplit de la même façon qu'avec le disodium-tartrate d'éthyle. Le racémate fut dissous, et on laissa séjourner le tout jusqu'à ce qu'il ne se formât plus de dépôt; le tout (solution et dépôt) fut versé ensuite dans de l'éther abs.. On obtint 5.8 gr. de produit soluble et 0.64 gr. de produit insoluble; la relation de ces deux corps est par conséquent environ la même que quand on traite le disodium-tartrate d'éthyle avec du chlorure d'éthyle.

Il semblait assez logique de tâcher de dériver du produit soluble la combinaison cuivrique cristallisée bien caractéristique. Une quantité de 5.875 gr. du produit soluble dissoute dans 47 gr. d'alcool abs. ord. fut ajoutée à 1.669 gr. de chlorure cuivrique ($CuCl_2 + aq$) dans 24 gr. d'alcool; on versa cette solution dans 100 gr. d'eau (la relation entre les corps fut celle qu'on employait en travaillant avec le disodium-tartrate d'éthyle). Le rendement fut 1.143 gr. de la combinaison cuivrique, ou 0.6 gr. sur 3 gr. du produit soluble, offrant les mêmes caractères. Recristallisé dans de l'éther abs., une quantité de 0.4757 gr. de cette substance donnait par calcination 0.0829 gr. d'oxyde cuivrique, contenant 0.066207 gr. de cuivre ou sur 100 p.:

cuivre 13.9.

Cet oxyde cuivrique fut traité avec de l'acide azotique

Digitized by Google

dilué; après évaporation et calcination on trouva la même quantité, savoir 0.0829 gr.

Le composé cuivrique n'offre pas de différence à la vue; la grandeur, aussi de ces cristaux, n'invite pas à une étude cristallographique.

Sur la formation de l'acide succinylsuccinique. On voulait savoir si la méthode avec du chlorure d'éthyle, donnée pour le disodium-tartrate d'éthyle, pourrait aussi être appliquée au sodium-succinate d'éthyle (inconnu cependant jusqu'à présent), et à d'autres combinaisons analogues.

Le sodium-succinate d'éthyle pourrait se former dans la transformation du succinate d'éthyle par de l'éthylate de soude en acide succinylsuccinique, comme terme intermédiaire de la réaction. M. Hermann [1]) fait mention d'une communication verbale faite à lui par M. Volhard, d'après laquelle celui-ci avait réussi à obtenir d'après cette méthode de l'acide succinylsuccinique, en se servant d'éthylate de soude, privé d'alcool. Dans les expériences suivantes on partait d'une solution alcoolique d'éthylate de soude, ajoutée à du succinate d'éthyle, afin de travailler dans des circonstances qui permissent de faire connaître le sodium-succinate d'éthyle, pourvu qu'il puisse exister, et de suivre la transformation en acide succinylsuccinique.

Le succinate d'éthyle employé pour les expériences était assez pur. Une quantité de 0.5235 gr. donna 1.0513 gr. de bioxyde de carbone et 0.389 gr. d'eau, ce qui, calculé sur 100 p., correspond à

		$C_2H_5O.CO.CH_2.CH_2.CO.OC_2H_5$ exige
carbone	54.8	55.2
hydrogène	8.2	8.1.

1) Voir: M. Hermann: Ann. Ch. Ph. Bd. 210, p. 306 (1881); Phys. Med. Ges. z. Würzburg. N. F. 16, p. 66 (1881), et M. Duisberg: D. Ch. Ges. 16, 133 (1883).

Digitized by Google

Une quantité de 2×0.29 gr. de sodium fut dissoute dans 2×6 gr. d'alcool pur, et ajoutée à 2×1.096 gr. de succinate d'éthyle (de sorte qu'on avait la relation de 2 Na sur 1 mol. du succinate), le tout dans un petit ballon (rempli d'hydrogène avant et après l'expérience suivante), communiquant avec la trompe de la pompe à mercure, tandis que l'alcool fut absorbé par de l'acide sulfurique, d'abord à la température ordinaire, puis en chauffant graduellement jusqu'à environ 190°. On chauffa pendant environ 3 heures à chaque température. Le poids primitif était (voir plus haut) 0.56 gr. + 12 gr. + 2.182 gr. = 14.772 gr. (en ne tenant pas compte de l'hydrogène devenu libre). Etant chauffé (pendant environ trois heures) à:

temp.	poids.	remarques.
21°	7.409 gr.	La masse commence à devenir gélatineuse.
44°	4.094 „	La masse est lancée ça et là dans le petit ballon, mais non en dehors. La couleur est dans quelques parties celle dite fleur de pêcher.
62°	2.843 „	La couleur augmente d'intensité.

On mit dans le ballon 13 gr. de chlorure d'éthyle, et on le plaça, muni d'une capsule de caoutchouc, pendant plusieurs jours sous un exsiccateur, en secouant de temps en temps. Le chlorure ne semblait rien dissoudre, c'est pourquoi, après avoir évacué le chlorure par la pompe à mercure, on remplit le ballon de nouveau d'hydrogène et on le pesa.

(suite) temp.	poids	remarques.
—	2.908 gr.	
102°	2.742 „	
149°	2.636 „	
191°	2.553 „	La couleur est devenue graduellement rouge-brunâtre.

Digitized by Google

Il résulte de ces données:

1°. qu'il y a déjà formation d'éther éthylique de l'acide sodium-succinylsuccinique à environ 44°, car l'apparition de la couleur fleur de pêcher est à considérer comme une réaction des plus caractéristiques;

2°. que cette formation a lieu en présence d'une quantité relativement grande d'alcool;

3°. que par conséquent la formation du sodium-succinate d'éthyle pourrait se réaliser de même dans ces circonstances, supposé toutefois qu'il existe; car dans ce cas il doit précéder la formation de l'acide succinylsuccinique;

4°. que le chlorure d'éthyle ne semble pas réagir à la température ordinaire sur le dit succinylsuccinate (ni sur l'éthylate de soude; voir plus loin).

Le reste de la masse de couleur rouge-brunâtre fut traité avec de l'alcool abs. ord.; une partie entra en dissolution, laissant comme résidu un corps de couleur rouge-brunâtre (voir ci-dessous). L'alcool mère avait une réaction fortement alcaline, et, ayant séjourné à l'air, déposa une quantité relativement grande de carbonate de soude. Il en résulte avec assez d'évidence, que la moitié seulement de l'éthylate de soude a fonctionné, et qu'il s'est formé seulement du monosodium-succinate d'éthyle qui s'est transformé en acide succinyl-succinique. Il ne semble donc pas exister de disodium-succinate d'éthyle, ni par conséquent d'éther éthylique tetrasodium-succinylsuccinique, comme cela ressort aussi plus ou moins des expériences de M. Hermann [1]), qui fit réagir du sodium sur le succinate d'éthyle (cette réaction pourtant ne réussit pas d'après M. Duisberg [2]) sans la présence d'un peu d'alcool). Mais ni M. Hermann ni M. Duisberg ne parlent proprement dit d'un dérivé sodique de l'éther éthylique de l'acide succinique, et ils donnent seulement l'équation suivante:

---

1) l. c.
2) l. c.

Digitized by Google

$$2\begin{array}{l} CO.OC_2H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO.COC_2H_5 \end{array} + 2\,Na_2 = \begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad CO - OC_2H_5 \\ \qquad\qquad\qquad | \\ CH_2 - CO - CNa \\ | \qquad\qquad\qquad | \\ CH_2 - CO - CNa \\ \qquad\qquad\qquad | \\ \qquad\qquad\qquad CO - OC_2H_5 \end{array} + 2\,NaOC_2H + C_2H_5$$

En ajoutant d'abord de l'eau à la masse restée non dissoûte dans l'alcool (voir plus haut), et ensuite à la solution de l'acide chlorhydrique dilué jusqu'à réaction acide, il se précipite un corps jaune clair qui se colore en solution alcoolique par le perchlorure de fer en violet; c'est de l'acide succinylsuccinique.

Dans notre expérience l'éthylate de soude a pu d'abord fixer de l'alcool (devenu libre par suite de la transformation): ceci n'est plus le cas [1]) à environ 180°. En supposant que l'alcool formé fût éloigné, et que seulement la moitié de l'éthylate de soude soit mise en action, la théorie exige pour le corps de décomposition et l'éthylate de soude ensemble une quantité de 2.747 gr. On avait à 102° celle de 2.742 gr.; par conséquent il est possible, qu'au delà de cette température il y ait eu une réaction, secondaire à un certain degré (en supposant, qu'il y ait formation de l'éther éthylique de l'acide tétrasodium-succinylsuccinique, le poids final doit être 2.166 gr.; mais dans ce cas on doit supposer, que l'alcool à la température ordinaire en extrait du sodium).

La formation de l'éther éthylique de l'acide disodium-succinylsuccinique est donnée par les équations suivantes:

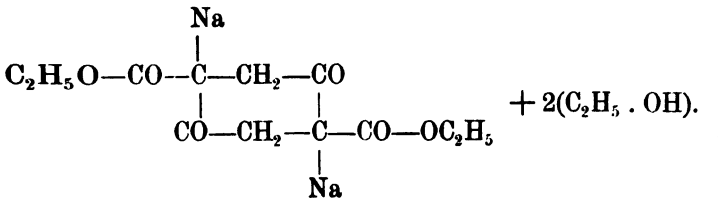
a. $C_2H_5O.CO.CH_2.CH_2.CO.OC_2H_5 + C_2H_5.ONa =$
$C_2H_5O.CO.CH_2.CHNa.CH_2.CO.OC_2H_5 + C_2H_5.OH$

b. $C_2H_5O.CO.CHNa.CH_2.CO.OC_2H_5 + =$
$C_2H_5O.CO.CH_2.CHNa.CO.OC_2H_5$

---

1) Voir Beilstein, Lehrb. 1, p. 240 (1886).

Digitized by Google



M. Demarçay [1]) fait cependant une observation quant à cette formule de structure; mais il ne convient pas de traiter, du moins à présent, cette question.

M. Duisberg compare la formation de l'acide succinylsuccinique à celle de l'acide acétylacétique. En supposant qu'il y ait uniformité dans ces deux réactions, et substitution d'hydrogène dans le premier cas par du sodium, on devra admettre cette même substitution dans l'autre cas. La formation de l'acide acétylacétique [2]) pourrait être représentée ainsi:

$$\begin{matrix} CH_3—CO—OC_2H_5 \\ CH_2Na—CO—OC_2H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3—CO—CHNa—CO—OC_2H_5 \\ + C_2H_5—OH. \end{matrix}$$

L'expérience suivante est en harmonie avec ce qui vient d'être dit, quant à la formation de l'acide succinylsuccinique. On partait de 1 Na sur 1 mol. de succinate d'éthyle, soit 0.29 gr. de sodium, 6 gr. d'alcool pur et 2 × 1.096 gr. = 2.192 gr., de succinate d'éthyle. Le petit ballon rempli d'hydrogène fut attaché ensuite à la trompe, d'abord à la température ordinaire, puis on chauffa graduellement à une température plus élevée. Voici le résultat:

Temp.	Poids.	Remarques.
30°	4.383 gr.	La masse est gélatineuse;
40°	2.914 „	la masse est très peu colorée en jaune;
60°	2.178 „	la couleur est ça et là celle dite fleur de pêcher;

1) Voir: Dict. de Chim. par Wurtz, Supplém. Deuxième part. Art. „Succinylsuccinique" (Acide et éthers), p. 1465.

2) Voir ce Recueil T. VI, p. 183.

Digitized by Google

Temp.	Poids.	Remarques.
100°	2.107 gr.	la couleur est plus marquée:
150°	1.823 „	encore augmentée;
200°	1.707 „	la couleur est devenue plus intense et plutôt rouge-brunâtre.

La masse, traitée avec de l'alcool abs. ord., laissa un résidu rouge-brunâtre qui fut dissous dans de l'eau et qui. précipité avec de l'acide chlorhydrique dilué, donna de l'acide succinylsuccinique (ou son éther éthylique).

Le liquide alcoolique mère, placé à l'air (voir la première expérience), donna peu de résidu.

Les produits soluble et insoluble vis à vis de l'eau de baryte. Une solution aqueuse de ces corps, ayant séjournée quelque temps, fut précipitée avec de l'eau de baryte [1]) (saturée à la température ordinaire) et filtrée, sans laver d'abord le précipité (pour des raisons qui vont suivre); celui-ci fut lavé une ou plusieurs fois. On voulait trouver ainsi autant que possible la quantité maximale du composé barytique, et puis plus ou moins sa solubilité; en même temps on voulait avoir quelque contrôle quant à la pureté du produit à analyser, et quant à l'élimination peut-être partielle de la baryte par de l'eau de la combinaison basique, probablement formée.

On attachait surtout de la valeur au composé barytique dérivé du produit insoluble qui probablement sera plus pur, comme on le faisait déjà observer auparavant.

Combinaison barytique dérivée du produit insoluble. On prenait 0.1 gr. du produit insoluble sur 5 gr. d'eau, on laissait séjourner environ 24 heures, et on y ajoutait 6 gr. d'eau de baryte (saturée à la température ordinaire). Après un jour environ de repos, on éloigna partiellement le liquide mère avec une pipette, on porta le composé barytique sur un filtre, on le mit ensuite entre du papier à filtre, et on

---

1) Voir ce Recueil T. 9. p. 205.

Digitized by Google

le plaça sous un exsiccateur (d'abord avec de l'acide sulfurique, puis en y ajoutant un creuset avec du sodium). On travailla dans une atmosphère exempte de bioxyde de carbone. Le rendement fut le suivant.

Produit insoluble.	Rendement.	Calculé sur 0.1 gr. de produit insoluble.	Remarques:
0.2 gr.	0.241 gr.	0.12 gr.	Il ne fut pas lavé.
0.2 „	0.245 „	0.122 „	
0.4 „	0.47 „	0.199 „	
1.2 „	1.411 „	0.117 „	lavé deux fois.
2.4 „	2.2 „	0.091 „	lavé trois fois.

Après avoir lavé le précipité trois fois, l'eau de lavage avait encore une réaction alcaline. Il faut observer, que l'eau de baryte donne immédiatement un précipité (amorphe, très peu coloré).

Il suit de ces données, que la combinaison barytique se dissout relativement peu dans de l'eau (voir plus tard sur la combinaison analogue du produit soluble). Les analyses suivantes laissent voir aussi, que l'eau ne décompose pas d'une façon notable la combinaison barytique, peut-être basique.

On sépara le précipité, autant que possible, du liquide mère avec une pipette, puis on le porta sur un filtre et on lava dans quelques cas; le filtre fut placé alors entre du papier à filtre, puis sous un exsiccateur, entre du papier à filtre, d'abord avec de l'acide sulfurique, et enfin avec cet acide et du sodium.

Préparation I. Une quantité de 0.4647 gr. de matière (pas lavée) donna 0.1807 gr. de bioxyde de carbone et 0.0922 gr. d'eau.

Préparation II. 0.6711 gr. de matière (on lava une fois) donnèrent 0.2519 gr. de bioxyde de carbone et 0.1249 gr. d'eau.

Préparation III. Une quantité de 0.7509 gr. de matière (on lava deux fois) donna 0.2832 gr. de bioxyde de

Digitized by Google

carbone et 0.1227 gr. d'eau. Ce produit avait séjourné relativement longtemps sous un exsiccateur.

0.6376 gr. de matière donnèrent, après avoir été calciné, traités avec du carbonate d'ammoniaque et calcinés de nouveau, 0.4851 gr. de carbonate de baryum, contenant 0.3375 gr. de baryum (dosage fait par M. DE VISSER).

La matière fut brûlée avec un mélange de chromate de plomb et de potassium-bichromate; on méla d'abord intimement dans un mortier.

Préparation IV. Une quantité de 1.435 gr. de substance (lavée trois fois) donna 0.4252 gr. de bioxyde de carbone et 0.1317 gr. d'eau. Ce produit avait séjourné environ onze semaines sous un exsiccateur.

0.6548 gr. de matière donnèrent 0.512 gr. de carbonate de baryum, contenant 0.3562 gr. de baryum (dosage fait par M. DE VISSER).

Calculés sur 100 p. ces chiffres répondent à:

	I.	II.	III.	IV.
carbone	10.6	10.2	10.3	10.1
hydrogène	2.2	2.1	1.8	1.3
baryum	—	—	52.9	54.4.

La combinaison barytique dérivée du produit insoluble, vis à vis du bioxyde de carbone. Divisée dans de l'eau (lavée d'abord trois fois) dans un tube en U, la masse fut traitée six jours (jour et nuit) avec du bioxyde de carbone. La masse fut filtrée, lavée une fois à l'eau, et placée quelque temps entre du papier à filtre, ensuite entre du papier sous un exsiccateur d'abord avec de l'acide sulfurique, et puis avec cet acide et avec du sodium.

0.4025 gr. de matière donnèrent 0.2229 gr. de bioxyde de carbone et 0.0755 gr. d'eau.

Sur 100 p. cela donne:

carbone	15.1
hydrogène	2.1.

Digitized by Google

L'eau-mère, placée sous un exsiccateur, donna relativement très peu d'un corps peu soluble dans l'eau.

On avait fait cette expérience dans le but de comparer le corps barytique primitif avec celui qui avait été fait avec de l'acide pyruvique et de l'eau de baryte en excès, corps qui serait transformé d'après M. Böttinger par du bioxyde de carbone en une combinaison barytique (très soluble) de l'acide hydruvique. On traitera ce sujet plus tard; il suffira de dire à présent, qu'on n'a pas réussi à réaliser cette transformation.

Produit soluble. On prit la même relation entre ce produit et l'eau de baryte (saturée); aussi la manière d'opérer fut-elle généralement la même. Le chlore du produit soluble se trouve dans l'eau-mère (comme c'est le cas pour le produit insoluble). Le produit se comporte d'ailleurs assez conformément au précédent, sauf le rendement, comme on va le voir.

Quantité du produit soluble.	Rendement.	Calculé sur 0.1 gr. de produit soluble.	Remarques.
0.2 gr.	0.128 gr.	0.064 gr.	On ne lava pas.
0.2 „	0.122 „	0.061 „	
0.4 „	0.202 „	0.050 „	
1.2 „	0.657 „	0.054 „	lavé deux fois.
2.4 „	1.27 „	0.052 „	lavé trois fois.

Le rendement est tellement inférieur à celui du produit insoluble, étant environ la moitié, que ni la teneur en chlore (comme chlorure d'éthyle ou chlorure de sodium) relativement plus grande du produit soluble, ni la solubilité plus grande du composé barytique du produit soluble (voir plus haut), ne saurait l'expliquer, mais seulement une différence en structure de ces deux produits qui, différant à plusieurs égards, avaient aussi montré jusqu'ici beaucoup d'analogie.

Les analyses suivantes furent faites du composé barytique dérivé du produit soluble.

Préparation I. Une quantité de 0.2498 gr. de matière

Digitized by Google

donna 0.1151 gr. bioxyde de carbone et 0.0549 gr. d'eau. Le précipité avait été lavé une fois sur le filtre, et la masse traitée comme le produit insoluble.

Préparation II. On lava deux fois (voir du reste Prép. I).

0.6528 gr. de matière donnèrent 0.2941 gr. de bioxyde de carbone et 0.1223 gr. d'eau.

Préparation III. On lava trois fois (voir du reste Prép. I).

0.7243 gr. de matière donnèrent 0.3174 gr. de bioxyde de carbone et 0.1067 gr. d'eau.

Calculé sur 100 p., cela répond à:

	I.	II.	III.
carbone	12.6	12.3	11.9
hydrogène	2.4	2.1	1.6

Appendice. Dans une expérience la quantité de 2.4 gr. de produit soluble donnait un rendement de 0.73 gr. (soit 0.03 gr. sur 0.1 gr. du produit soluble), par conséquent relativement peu. Il y a lieu de supposer, que l'eau de baryte n'était pas saturée (car on travaillait du reste dans les mêmes circonstances, que d'ordinaire), ce qui semble avoir eu de même une influence sur la composition.

0.6822 gr. de matière donnèrent 0.3234 gr. de bioxyde de carbone et 0.1003 gr. d'eau, ou sur 100 p.:

carbone	12.9
hydrogène	1.6.

Remarques concernant les analyses. La teneur en carbone du composé barytique dérivé du produit soluble est sensiblement plus grande que celle du corps analogue du produit insoluble. Ceci n'est pas en contradiction directe avec les données analytiques mentionnées auparavant [1]), car ce n'était qu'une supposi-

1) Voir ce Rec. T. X, p. 174.

Digitized by Google

tion, que d'admettre, que le chlore fût présent sous forme de C_2H_5Cl; et il se pourrait très bien, que le corps primitif (supposé exempt de chlore) du produit soluble contienne plus de carbone que celui déduit du produit insoluble. Aussi les composés barytiques peuvent-ils être des produits de décomposition des corps primitifs.

Propriétés du corps barytique dérivé du produit insoluble. Après précipitation et décantation du liquide mère, le composé barytique amorphe et plus ou moins volumineux ne se dissout pas facilement dans de l'acide acétique dilué. Séchée, la combinaison se présente comme une masse amorphe incolore, à réaction alcaline, donnant avec de l'acide chlorhydrique et aussi avec de l'acide acétique, quand ils sont dilués, un gaz en petite quantité. Le composé barytique se colore avec le chlorure ferrique en rouge-cerise.

Dissous dans de l'acide chlorhydrique dilué, le corps provoque après quelque temps une réaction avec le chlorhydrate de phénylhydrazine, avec formation en petite quantité d'un composé cristallisant sous forme d'aiguilles très fines et soyeuses. Celui-ci semble au premier abord être le même que M. E. Fischer [1]) faisait connaître le premier, savoir l'acide phénylhydrazine-pyruvique, appelé à présent acide hydrazonepyruvique (ou acide benzol-α-azopropionique), d'après ce chimiste: $C_6H_5 - Az_2H = C\begin{matrix} CH_3 \\ CO - OH \end{matrix}$, et par conséquent $C_6H_5 - AzH - Az = C\begin{matrix} CH_3 \\ CO - OH \end{matrix}$, dérivé de l'acide pyruvique avec de la phénylhydrazine.

Observons que l'acide pyruvique donne avec de l'eau de baryte en excès un corps qui, d'après M. Böttinger [2]), est

1) Ber. 16, p. 2242 (1883); ibid. 17, p. 578 (1884); voir aussi Beilstein, Lehrb. Org. Chem., III, p. 949 (1890).

2) Ann. Ch. Ph. 208, p. 129 (1881).

Digitized by Google

de l'hydruvate basique de baryte, tandis que M. FINCK [1], qui l'a étudié le premier lui donne la formule du pyruvate basique de baryte, cet acide étant polymérisé. Cette question n'a plus été étudiée après les recherches intéressantes de M. BÖTTINGER. Il y a des chimistes qui mettent un peu en doute le résultat de ce chimiste, comme cela semble être le cas avec M. BEILSTEIN [2]) qui du moins, dans son Traité de Chimie organique, place un point d'interrogation à la suite de la formule de structure de l'acide hydruvique.

On peut se convaincre par une réaction simple, que l'acide pyruvique se transforme en tout cas sous l'influence de la baryte en excès. Car le dit produit basique, dissous dans de l'acide chlorhydrique dilué, ne réagit pas sur le chlorhydrate de phénylhydrazine, comme le fait bien l'acide pyruvique, dans sensiblement les mêmes circonstances, en produisant de l'acide hydrazonepyruvique. Peut-être traitera-t-on ce sujet plus tard en détail.

On pourrait conclure de ce qui précède, que le produit insoluble et l'acide pyruvique ne donnent pas avec de l'eau de baryte de composé identique. Aussi l'hydruvate basique de baryte ne dégage pas de bioxyde de carbone en le traitant avec de l'acide chlorhydrique dilué, ce qui semble bien être le cas avec la combinaison barytique dérivée du produit insoluble (voir plus loin).

Produit insoluble vis à vis du chlorure de baryum. Une quantité de 0.1 gr. du produit insoluble fut dissoute dans 5 gr. d'eau; on y ajouta le jour suivant une solution de chlorure de baryum (10.868 gr. sur 100 gr. d'eau). Il se forma un précipité, soluble dans de l'eau, de sorte que ce dépôt ne saurait être de carbonate de baryum.

Propriétés du corps barytique dérivé

---

1) l. c. p. 122, 182 (1862).

2) Lehrb. Org. Chem. Bd. I, p. 697 (1886).

Digitized by Google

du produit soluble. Il y a bien quelque analogie avec l'autre composé, mais ils ne sont pas identiques, ce qu'on démontrera encore plus loin. Ce corps aussi se présente, après avoir été séché sous un exsiccateur, comme une masse incolore amorphe à réaction alcaline, et fraîchement précipité, comme un corps assez volumineux. Traité avec du chlorure ferrique, il y a coloration en rouge, mais plutôt virant au brun. Avec de l'acide chlorhydrique dilué, moins de gaz devient libre. En solution avec de l'acide chlorhydrique, le chlorhydrate de phénylhydrazine donne de même un peu d'une combinaison cristalline qui peut être de l'acide hydrazonepyruvique.

Le produit soluble vis à vis de la phénylhydrazine. A une quantité de 0.5 gr., dissoute dans de l'alcool (12 gr.), on ajouta 0.826 gr. de chlorhydrate de phénylhydrazine; le tout fut placé sous un exsiccateur. Après évaporation, la masse restante fut traitée avec de l'eau; il restait un corps sirupeux qui fut dissous dans de l'alcool; après évaporation de la solution le résidu fut traité avec de l'éther abs.. Il restait après évaporation 0.129 gr. d'une masse sirupeuse qu'on tâchait en vain de faire cristalliser.

Sur une combinaison cristalline dérivée des composés barytiques du produit soluble et du produit insoluble. L'analyse des composés barytiques du produit soluble et du produit insoluble n'est pas sans quelque valeur, mais ils sont amorphes, et pour cette raison moins propres à une étude plus intime de la structure. On s'est donc appliqué à les transformer en corps cristallins, quoique ceux-ci fussent peut-être des produits de décomposition des combinaisons primitives.

Combinaison cristalline dérivée du corps barytique du produit soluble. En traitant ce corps, divisé dans de l'eau, avec de l'acide chlorhydrique dilué (contenant 3.62 p. c.), en petit excès, le corps gélatineux se dissout (on travaillait généralement avec le

Digitized by Google

corps barytique récemment préparé, et lavé), excepté une quantité relativement minime d'une substance cristalline, pouvant cristalliser en forme de sphéroïdes microscopiques, présentant dans la lumière polarisée une figure, ressemblant à une croix.

Le dit corps cristallisé est insoluble dans l'eau, aussi dans l'acide acétique, même concentré, mais soluble dans l'acide chlorhydrique dilué, propriétés que possède le tartrate de baryte neutre.

Ce corps cristallisé se présente en quantité relativement plus grande en se servant d'acide acétique (au lieu d'acide chlorhydrique), aussi en augmentant graduellement la quantité d'acide jusqu'à une certaine limite, indiquée par la formation d'un corps cristallin. Pour toute sûreté on ajoute alors encore une quantité d'acide acétique, pour n'avoir pas le mélange d'un corps cristallin et d'un corps amorphe, ce dont on peut se convaincre sous le microscope.

La solution, obtenue en dissolvant le produit soluble dans de l'eau (soit 0.1 gr. sur 5 gr. d'eau), et rendue acide par de l'acide acétique, n'est pas précipitée en ajoutant de l'acétate de baryum; et de même la solution primitive (sans addition d'acide acétique). Il semble par conséquent, que le dit corps cristallin doit être considéré comme un produit de décomposition du produit soluble, formé sous l'influence d'eau de baryte en excès.

Le corps cristallin se dissout dans de l'acide chlorhydrique dilué, une partie seulement se dissolvant assez difficilement. L'eau de baryte précipite un corps d'abord amorphe, mais devenant cristallin (comme c'est le cas avec le tartrate de baryte). Pour éliminer l'eau de baryte prise en excès, on ajoute un peu d'acide acétique dilué jusqu'à réaction acide.

En plaçant la solution dans de l'acide chlorhydrique dilué sous un exsiccateur, il se dépose une quantité restreinte d'une substance cristalline (voir plus haut).

Digitized by Google

Il est à remarquer, qu'il se forme parfois un peu d'un dépôt cristallin sur les parois de la bouteille, dans laquelle la solution du produit soluble est précipitée par l'eau de baryte; ceci peut arriver quand on laisse séjourner le tout quelques jours avant de filtrer. Ce corps est aussi insoluble dans de l'eau et dans de l'acide acétique dilué.

Combinaison cristalline dérivée du corps barytique du produit insoluble. Délayé dans de l'eau, et traité avec de l'acide chlorhydrique dilué (qu'on ajoute peu à peu), il reste un composé cristallin en petite quantité; celui-ci semble être le même (ayant égard à quelques propriétés), que celui qui est dérivé du corps barytique du produit soluble, la forme cristalline seule (observée avec le microscope) varie sensiblement.

Avec de l'acide acétique on n'obtient pas cette substance cristalline, mais il reste un peu d'une masse gélatineuse. Le produit insoluble offre par conséquent à cet égard une différence avec le produit soluble qui au contraire donne le maximum du corps cristallisé en traitant le dérivé barytique avec de l'acide acétique (d'abord dilué, puis assez concentré). On rencontre un phénomène analogue en traitant les composés barytiques avec de l'acétate de baryte, comme on va le voir.

La combinaison barytique du produit soluble et du produit insoluble envers l'acétate de baryte. Le composé barytique du produit soluble (fraîchement préparé et lavé, comme à l'ordinaire, et non séché) se dissout d'une façon relativement facile en ajoutant à la masse divisée dans de l'eau une solution d'acétate de baryte (soit 1.854 gr. sur 5 c.c. d'eau, ou plus concentrée), mais un corps cristallin reste indissous, pourtant en quantité inférieure qu'en opérant avec de l'acide acétique.

Le composé barytique du produit insoluble est moins soluble dans une solution d'acétate de baryte, et laisse indissous un corps gélatineux (mais qui

Digitized by Google

peut donner un corps cristallin en ajoutant un peu d'acide chlorhydrique).

Ces composés barytiques du produit soluble et du produit insoluble rappellent un produit que forme l'acide pyruvique avec de l'eau de baryte en excès, mais on démontrera dans un Mémoire suivant, qu'il y a des différences marquantes entre ces corps; on peut déjà dire à présent, que le composé barytique, dérivé de l'acide pyruvique, se dissout entièrement dans de l'acide acétique.

APPENDICE.

Concernant les acides pyruvique et tartrique. Voir auparavant sur l'acide succinylsuccinique (p. 71) et quelques éthylates (p. 58).

Acide pyruvique.

Le travail avec les produits soluble et insoluble (dérivés du disodium-tartrate d'éthyle avec du chlorure d'éthyle) nous mit plusieurs fois en contact avec l'acide pyruvique et quelques-uns de ses dérivés. On fut obligé pour cette raison de préparer ce corps et d'en étudier quelques propriétés.

Préparation. La méthode donnée par M. Erlenmeyer [1]) (une application de celle de M. Redtenbacher pour la préparation de l'acroleïne) fut suivie en principe; on mélangea l'acide tartrique (5 p.) avec du bisulfate de potassium (10 p.) récemment fondu.

Le liquide distillé fut fractionné quelquefois, pas toujours.

---

1) Ber. d. d. chem. Ges. 14, p. 320.

Digitized by Google

Une distillation du dit mélange dans le vide partiel n'augmente pas le rendement.

Pyruvate de cuivre. BERZÉLIUS [1]) l'obtenait en traitant l'acide pyruvique avec du carbonate de cuivre, ou en précipitant une solution de pyruvate de sodium avec du sulfate cuivrique (en y plaçant un cristal de ce dernier sel). La première méthode fait naître un précipité poudreux de couleur vert-léger (seladongrün), la seconde méthode donne, d'après ce chimiste illustre, un corps presque blanc qui, placé sous un exsiccateur, finit par devenir bleu léger.

On a précipité, soit le produit brut de la distillation sèche, soit le produit fractionné, en solution aqueuse avec une telle solution d'acétate de cuivre. Généralement la masse doit séjourner quelque temps pour que la réaction commence, ce qui dépend surtout de la concentration relative des corps présents. Le sel du pyruvate de cuivre qui se dépose est presque blanc. On se laissait guider par la supposition, que l'acide pyruvique $CH_3 . CO . CO . OH$ serait probablement un acide plus fort que l'acide acétique $CH_3 . CO . OH$. Du reste M. MOLDENHAUER [2]) s'était déjà servi de l'acétate de plomb pour précipiter l'acide pyruvique, obtenu de l'acide glycérique.

Analyses. Ce qui passait du produit brut (de la distillation sèche) entre 170°--180° fut dissous dans de l'eau et précipité en deux parties (I et II); le précipité fut lavé avec de l'eau, jusqu'à ce que la réaction de l'eau de lavage avec le ferrocyanure de potassium ne changeât plus en intensité.

I. 0.6136 gr. de matière donnèrent par calcination 0.1903 gr. d'oxyde cuivrique, correspondant à 0.15192 gr. de cuivre.

II. 0.624 gr. donnèrent 0.1938 gr. d'oxyde cuivrique, contenant 0.15471 gr. de cuivre (dosage de M. L. E. O. DE VISSER).

---

1) Ann. Phys. u. Chem. Bd. 36, p. 24 (1835).

2) Ann. Ch. Ph. 131, p. 338.

Digitized by Google

III. Le produit obtenu de 160 gr. d'acide tartrique et de 2 × 160 gr. de bi-sulfate de potassium, soit 73 gr., fut dissous dans 700 gr. d'eau et précipité avec 651 gr. d'une solution de 5 gr. sur 100 gr. d'eau; 20.8 gr. de pyruvate de cuivre seulement se déposèrent.

1.1224 gr. donnèrent après calcination 0.3467 gr. d'oxyde cuivrique, contenant 0.27677 gr. de cuivre (M. L. E. O. de Visser).

0.918 gr. donnèrent 0.9476 gr. de bioxyde de carbone et 0.2739 gr. d'eau (M. L. E. O. de Visser).

0.5918 gr. donnèrent 0.6078 gr. de bioxyde de carbone et 0.1824 gr. d'eau.

Calculé sur 100 p., et dans l'ordre suivi, on obtient:

	I	II		III	
carbone	—	—	—	28.1	28.0
hydrogène	—	—	—	3.3	3.4
cuivre	24.8	24.8	24.7	—	—.

La formule de Berzélius $(C_3H_3O_3)_2Cu + H_2O$ (le corps ayant séjourné sous un exsiccateur) exige (C = 11.97; O = 15.96; Cu = 63.18):

carbone	28.2
hydrogène	3.1
cuivre	24.8

Les données numériques précises de I et II sont:

I 24.76 II 24.79, la théorie exigeant 24.80.

La couleur du pyruvate de cuivre ainsi préparé est sensiblement blanche, virant très peu au bleu; cette dernière couleur gagne en intensité sous un exsiccateur (Berzélius), tandis qu'elle passe de nouveau au blanc sous l'influence de l'eau. Observé sous le microscope, le corps se fait connaître comme étant cristallin, et cristallisé sous forme d'aiguilles biréfringentes (B. l'a décrit comme étant amorphe).

Le pyruvate de cuivre est très peu soluble dans de l'acide acétique dilué et dans une solution de chlorure cuivrique, mais en agitant il peut se dissoudre dans une solution

Digitized by Google

d'acétate de cuivre; après quelque temps une nouvelle combinaison se dépose, se formant aussi quand on laisse séjourner du pyruvate de cuivre avec une solution d'acétate de cuivre. Cette combinaison peut être un sel double.

En ajoutant à du pyruvate de cuivre, délayé dans de l'eau, de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que tout soit dissous, et ensuite de l'acétate de cuivre, en ayant soin d'éviter d'abord un excès, un corps sensiblement blanc (du pyruvate de cuivre) commence à se déposer; celui-ci se transforme dans la combinaison mentionnée en haut, quand l'acétate de cuivre est ajouté en excès.

Délayé dans de l'eau, le pyruvate de cuivre se dissout en ajoutant du carbonate de baryte; cette solution peut faire naître un dépôt d'une combinaison (pas encore étudiée non plus); comme on le trouvait, on obtient de même une solution en ajoutant de l'eau de baryte au pyruvate de cuivre, divisé dans de l'eau (un excès forme directement un dépôt).

Le ferrocyanure de potassium donne avec le pyruvate de cuivre, délayé dans de l'eau, du ferrocyanure de cuivre; il se formera peut-être du pyruvate de potassium, et avec le ferrocyanure de baryum peut-être du pyruvate de baryte, ce qui est encore à poursuivre. Jusqu'à présent, il ne semble pas exister d'autre moyen pour transformer le pyruvate de cuivre en un autre sel de cet acide, le traitement p. e. avec de l'acide sulfurique dilué n'aboutissant pas non plus à un bon résultat.

L'acide pyruvique vis à vis de l'eau de baryte en excès (voir p. 81 et 82). Les analyses suivantes ont été faites de la combinaison basique que donne l'acide pyruvique avec de l'eau de baryte en excès, réaction déjà étudiée premièrement par M. Finck [1]), et après par M. Böttinger [2]). On travaillait avec de l'acide pyruvique

1) Ann. Ch. Ph. 123, p. 183.
2) Ann. Ch. Ph. 208, p. 131. Ber. Chem. Ges. 5, p. 956.

Digitized by Google

préparé soi-même, et avec un produit de la fabrique chimique de M. Trommsdorff (indiqué par T.).

Préparation I. 0.3273 gr. de matière (lavée seulement une fois et préparée avec ce qui passait entre 180°—200° du produit brut de la distillation sèche ; voir antérieurement) donnèrent 0.2059 gr. de bioxyde de carbone et 0.0953 gr. d'eau.

Préparation II. 0.9413 gr. de matière (T.) donnèrent 0.6184 gr. de bioxyde de carbone et 0.2169 gr. d'eau. Il fut lavé trois fois.

Préparation III. 1.1014 gr. (T.) donnèrent 0.6814 gr. de bioxyde de carbone et 0.2708 gr. d'eau. La combinaison barytique ne fut pas lavée.

Préparation IV. 0.9568 gr. donnèrent 0.616 gr. de carbonate de baryum, contenant 0.4285 gr. de baryum (M. L. E. O. de Visser). La combinaison fut préparée avec ce qui passait entre 140°—160° (pour ainsi dire, incolore). Elle fut lavée trois fois.

Comme dans les expériences précédentes, la matière fut placée (après un séchage préliminaire entre du papier à filtre) sous un exsiccateur (avec de l'acide sulfurique et un creuset avec du sodium).

Calculé sur 100 p. cela donne:

	I	II	III	IV
carbone	17.1	17.9	16.9	—
hydrogène	3.2	2.6	2.7	—
baryum	—	—	—	44.8

MM. Finck et Böttinger croyaient pouvoir conclure de leurs résultats d'analyse, que la quantité d'eau employée exerce une influence notable quant à la composition. Cela se peut bien. En tout cas elle exerce une influence notable sur le rendement, comme on va le voir. On partait de 1 gr. d'acide pyruvique (T.) sur 50 gr. d'eau, en le précipitant avec 100 gr. d'eau de baryte saturée (voir les prép. II et III).

Digitized by Google

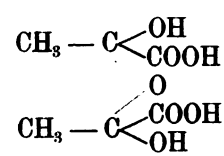
	Quantité d'acide pyruvique employée.	Rendement	Calculé sur 1 gr.	
Prép. II	2.4 gr.	1.009 gr.	0.41	lavé trois fois
„ III	2.4 „	2.204 „	0.91	non lavé.

D'après M. Finck [1]) le composé serait un sel barytique basique de l'acide pyruvique avec une molécule triplée (par conséquent polymérisée), mais d'après M. Böttinger [2]) ce corps serait un sel basique d'un acide nouveau, nommé par lui acide hydruvique, et formé ainsi:

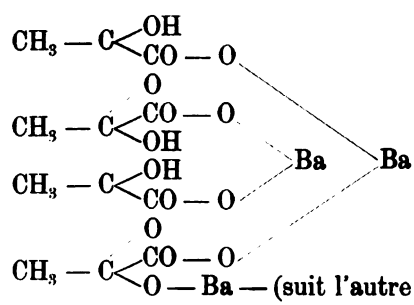
$$2\,\underbrace{C_3H_4O_3}_{\text{acide pyruvique.}} + H_2O = \underbrace{C_6H_{10}O_7}_{\text{acide hydruvique.}}$$

Il est à remarquer, que M. Finck faisait l'analyse élémentaire avec de l'oxyde cuivrique, et qu'il trouva la teneur en hydrogène inférieure à ce qu'exige la formule donnée par lui, savoir $C_9H_{10}Ba_2O_{10} = C_9H_8Ba_2O_9 + H_2O$, et que M. Böttinger dosa seulement le baryum.

L'acide hydruvique aurait pour structure:



et le composé de baryum basique aurait pour formule:

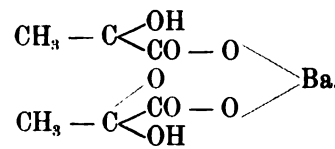


(suit l'autre partie encore une fois).

M. Böttinger croit avoir préparé le sel barytique neutre de cet acide:

1) l. c. 2) l. c.

Digitized by Google



en traitant le composé basique, délayé dans de l'eau, avec du bioxyde de carbone. Ce sel neutre étant suivant l'auteur assez soluble dans de l'eau, il doit par conséquent rester un résidu de carbonate de baryte. Comme on le verra tout de suite, cette transformation ne nous a pas réussi. L'expérience fut répétée dans les circonstances suivantes.

I. De l'acide pyruvique (T.) fut précipité avec de l'eau de baryte en excès, il fut lavé (trois fois), le composé barytique basique fut mis dans un tube en U avec de l'eau, et traité 4 jours (jour et nuit) avec du bioxyde de carbone, en y faisant passer un courant de ce gaz. Ce qui restait non dissous, fut lavé (une fois), mis entre du papier à filtre, placé ensuite sous un exsiccateur (contenant de l'acide sulfurique et du sodium), et analysé.

0.3138 gr. de matière donnèrent 0.221 gr. de bioxyde de carbone et 0.0933 gr. d'eau.

II. De l'acide pyruvique, préparé soi-même (produit fractionné 130°—160°) fut traité de la même manière, seulement avec cette différence, que le courant de gaz y passait durant 14 jours (jour et nuit).

0.8337 gr. de matière donnèrent 0.5964 gr. de bioxyde de carbone et 0.2021 gr. d'eau.

Calculé sur 100 p. ces résultats répondent à:

	I	II
carbone	19.2	19.5
hydrogène	3.3	2.7.

Observons, que ce produit devrait être du carbonate de baryte suivant la méthode de préparation de l'acide hydruvique, donnée plus haut. La teneur en carbone est,

1) l. c.

Digitized by Google

comme on voit, environ celle qui a été trouvée par M. Finck pour la combinaison barytique basique, ce chimiste ayant trouvé un peu plus de carbone (mais moins d'hydrogène) que nous (voir p. 90). Ce qui entrait en solution était peu, et ne valait pas d'étude. M. Böttinger travaillait probablement dans d'autres circonstances. Mais il est à observer, que quelques propriétés du composé barytique basique ne correspondent pas à quelques données de MM. Finck et Böttinger. M. Finck [1]) dit p. e., que ce composé se dépose de nouveau à l'état cristallin de sa solution dans de l'acide acétique, ce qu'on n'a pas observé (le composé primitif était amorphe). Le corps serait aussi facilement soluble dans cet acide, même dilué, d'après M. Böttinger [2]). On trouvait au contraire, que l'acide acétique dilué le dissout difficilement, et il faut beaucoup d'un acide concentré pour le dissoudre. Même avec de l'acide chlorhydrique dilué il faut un surplus relativement grand, pour que toute la masse entre en dissolution. On travaillait avec le composé barytique basique récemment précipité (donc non séché).

Il ne suit pas de ce qui précède, que l'acide pyruvique ne serait pas transformé par du baryte en excès. Aussi l'expérience suivante prouve-t-elle bien le contraire. Car ce composé barytique et basique, dissous dans de l'acide chlorhydrique dilué, ne réagit pas avec du chlorhydrate de phénylhydrazine, dans sensiblement les mêmes circonstances dans lesquelles l'acide pyruvique le fait bien (voir p. 81).

On poursuit ces recherches.

Tartrate de baryte neutre [3]). Récemment précipité, p. e. avec de l'eau de baryte, ce corps à l'état amorphe se dissout dans de l'acétate de baryte et du chlorure de baryum, pour se déposer après quel-

1) l. c.

2) l. c. Ber. V, p. 956.

3) Voir p. e. Dict. Würtz art. „acides tartriques" p. 212; Handb. Org. Chem. Beilstein, I, p. 793 (1893).

Digitized by Google

que temps, à l'état cristallin, avec une vitesse qui semble dépendre du sel employé et de la concentration (à une température donnée). C'est surtout avec le chlorure de baryum, que la transformation exige relativement beaucoup de temps, et le corps cristallisé peut adhérer fortement aux parois du vase. La formation de sel double n'a pas été observée.

Le tartrate de baryte est presque insoluble dans l'acide acétique dilué et même concentré.

Formation du tartrate neutre d'éthyle sans acide inorganique. On voulait savoir, si l'acide tartrique, traité à plusieurs reprises avec de l'alcool abs. ordinaire (le tout étant placé sous un exsiccateur avec de l'acide sulfurique jusqu'à ce que le poids fût constant), pourrait donner du tartrate d'éthyle neutre.

Dans trois expériences on partait de 100 gr. d'acide tartrique dissous dans de l'alcool.

Le poids était constant après 9 mois, et pour la première fois environ :

I.	II.	III.
127 gr.	123 gr.	126 gr.

Traité de nouveau avec de l'alcool etc., le poids était après 22 mois environ de :

127 gr.	124 gr.	127 gr.

Le sel acide exige 118 gr. et le composé neutre environ 137 gr. ; la moyenne étant $118 + 137 = 255$ et $\frac{255}{2} = 127$ gr. environ. L'ester neutre s'en laisse distiller dans le vide partiel (100 p. donnent environ 30 p.), mais pour une transformation plus complète, il faudrait apporter encore une modification dans la préparation (prendre de l'alcool pur, après le premier traitement avec de l'alcool ordinaire, serait trop expensif, mais de la chaux vive au lieu de l'acide sulfurique pourrait y remédier peut-être, du moins en partie).

Digitized by Google

RÉSULTATS.

En résumant ce qui se trouve exposé dans ce Mémoire, surtout en ce qui concerne les expériences exécutées et les données analytiques (faisant corps avec les trois Mémoires antérieurs), les principaux résultats de l'étude poursuivie de la réaction du chlorure d'éthyle sur le disodium-tartrate d'éthyle peuvent être exprimés de la manière suivante.

1. Qu'il soit permis de rappeler encore une fois la propriété du disodium-tartrate d'éthyle, non seulement de se combiner avec de l'alcool (ce qui est analogue avec la propriété de l'éthylate de soude de former une combinaison avec l'alcool), mais surtout la propriété que possède probablement ce tartrate (exempt d'alcool) de se combiner p. e. avec du chlorure d'éthyle[1]), fait plus ou moins analogue à ce que M. Nef[2]) a annoncé récemment, p. e. pour le chlorure de benzyle vis à vis du sodium-acétylacétate d'éthyle.

2. Quantité d'analyses furent encore faites de la combinaison cuivrique cristallisée, déduite du produit soluble (en mélangeant ce dernier corps avec du chlorure cuivrique, tous deux en solution alcoolique, et en versant ce mélange dans de l'eau). Les données analytiques[3]) conduisent encore à la formule $C_{16}H_{24}CuO_{11}$. Ce corps est très peu soluble dans de l'eau et du chlorure d'éthyle, au contraire soluble dans de l'alcool et de l'éther abs. Il ne semble pas contenir d'eau de cristallisation, cette question est traitée amplement; aussi celle du point de fusion, coïncidant avec la température de décomposition. Il fut constaté, que l'influence de l'air atmosphérique est à éliminer (une méthode donnée pour ce but, est peut-

1) Voir ce Recueil T. 9, p. 273, 274 (1890).

2) Ann. Ch. Ph. 266, p. 52—138; en Extrait Ber. 25, p. 18.

3) Voir ce Mémoire, p. 51.

Digitized by Google

être à utiliser dans d'autres cas analogues). On détermina la température de fusion fictive d'après la méthode ordinaire avec un tube effilé, mais en se servant d'un bain, muni d'un régulateur sensible, en élevant graduellement la température. La manière dont dépend aussi pour ce corps, comme pour bien d'autres substances, la température de fusion fictive du temps employé, fera le sujet d'une communication spéciale.

3. La combinaison cuivrique cristallisée, décomposée en solution alcoolique avec une solution alcoolique d'hydrogène sulfuré en petit excès, donne, après filtration et évaporisation, un corps sirupeux dont des analyses furent faites [1]). Ce corps est peu soluble dans de l'eau, la solution étant colorée en rouge-cerise par du chlorure ferrique; elle est précipitée par de l'eau de baryte, et donne une combinaison cristalline avec de la phénylhydrazine.

Les données analytiques répondent plutôt à la formule $C_{16}H_{26}O_{11} - H_2O$, qu'à $C_{16}H_{26}O_{11}$.

4. Une étude fut faite de la réaction de l'éthylate de sodium et de la soude caustique [2]) sur la combinaison cuivrique cristallisée. On y reviendra probablement dans un Mémoire ultérieur.

La combinaison cuivrique cristallisée, dissoute dans de l'acide chlorhydrique dilué, donne avec du chlorhydrate de phénylhydrazine un corps huileux [3]).

5. Les tentatives faites pour obtenir avec le produit insoluble une combinaison cuivrique cristallisée n'ont pas donné de résultat [4]).

6. Dans le but de démontrer d'une façon décisive, mais plutôt indirecte, la transformation du disodium-tartrate d'éthyle dissous dans du chlorure d'éthyle, on versa cette solution, préparée fraîchement, dans de l'éther abs. On trouva,

1) l. c. p. 56.
2) l. c. p. 60, 63.
3) l. c. p. 65.
4) l. c. p. 66.

Digitized by Google

que la transformation est dans ces circonstances probablement partielle [1]).

7. Le racémate d'éthyle se laisse transformer en disodium-racémate d'éthyle, comme le tartrate d'éthyle en disodium-tartrate d'éthyle (dextrogyre). Le racémate se comporte d'ailleurs envers le chlorure d'éthyle d'une façon analogue au disodium-tartrate d'éthyle, en donnant un produit soluble et un produit insoluble; le produit soluble donne avec du chlorure cuivrique une combinaison cuivrique cristallisée, ayant la même composition que celle qui est dérivée du disodium-tartrate d'éthyle, et montrant en général les mêmes propriétés.

Il en suit, que les acides tartrique dextrogyre et lévogyre, dans ces circonstances de formation et de transformation, se comportent d'une manière tout-à-fait analogue [2]).

8. On a fait une étude provisoire des combinaisons barytiques [3]), dérivées des produits soluble et insoluble. Etant amorphes, on a tâché d'en dériver des combinaisons cristallines, ce qui a réussi, surtout pour le composé dérivé du produit soluble, surtout en le traitant avec de l'acide acétique, et encore avec de l'acétate de baryte. On ne peut pas encore se prononcer sur la nature de ces corps qui demandent une étude spéciale.

L'étude poursuivie des produits soluble et insoluble rend probable, que le disodium-tartrate d'éthyle est transformé, sous l'influence du chlorure d'éthyle, en un corps appartenant au type de l'acide tartryltartrique. De nouvelles expériences seules peuvent lever les derniers doutes.

---

1) l. c. p. 68.
2) l. c. p. 69.
3) l. c. p. 76.

Digitized by Google

APPENDICE.

Pour l'étude du sujet en question on a dû se procurer quelques autres combinaisons et en étudier quelques réactions; le résumé de cette étude est donné ci-dessous.

1. L'éthylate de cuivre[1]) se laisse préparer avec une solution alcoolique d'éthylate de sodium et du chlorure cuivrique anhydre. Il se présente dans ces circonstances comme un corps gélatineux de couleur bleu d'indigo. C'est seulement avec de l'alcool pur, que cette combinaison se forme; l'alcool abs. ordinaire ne donna qu'un produit d'une couleur douteuse, n'étant pas même stable.

2. Une solution alcoolique de disodium-tartrate d'éthyle donne avec une solution alcoolique de chlorure cuivrique $CuCl_2 + H_2O$ une solution d'une belle couleur bleue. Avec du chlorure ferrique anhydre Fe_2Cl_6 il ne se forme pas non plus de dépôt d'un composé ferrique (la couleur était environ celle de l'hydroxyde ferrique)[2]). C'est donc à présent plutôt un fait qu'une supposition que d'admettre, que dans la liqueur cupri-potassique le cuivre se trouve dans la partie alcoolique de la molécule de l'acide tartrique.

3. Pyruvate de cuivre. On a trouvé la composition de ce sel conforme à la formule $(C_3H_3O_3)_2Cu + H_2O$, donnée par Berzélius. Ce corps n'est pourtant pas amorphe, mais cristallin[3]). Il se laisse facilement préparer en traitant la solution aqueuse du produit, même brut, de la distillation sèche de l'acide tartrique (mélangé avec du bisulfate de potasse) avec de l'acétate cuivrique.

En l'agitant, ce sel se dissout dans une solution aqueuse d'acétate cuivrique; mais après il dépose une combinaison cristalline, qui pourrait être un sel double de pyruvate et d'acétate cuivriques.

---

1) Voir ce Mémoire p. 62.

2) l. c. p. 58.

3) l. c. p. 87.

Digitized by Google

Ce qui est assez remarquable, c'est que le pyruvate de cuivre, délayé dans de l'eau, donne avec du carbonate de baryte d'abord un composé soluble, qui pourtant se transforme graduellement en un corps insoluble [1]).

Acide hydruvique. Il se forme d'après M. Böttinger un sel neutre de cet acide, en traitant le sel basique de baryte (formé par l'acide pyruvique avec du baryte en excès) avec du bioxyde de carbone [2]). On n'a pas réussi à réaliser cette transformation; M. Böttinger doit avoir travaillé dans d'autres circonstances. Il est en tout cas à relever, que notre connaissance de cet acide est basée sur ce mode de préparation. On a démontré pourtant, que l'acide pyruvique se transforme sous l'influence de la baryte en excès.

4. Tartrate de baryte; l'acide tartrique vis à vis de l'alcool. Quelques observations sont faites quant à la solubilité du composé amorphe, et sa transformation en dérivé cristallin.

On a tâché, avec quelque succès, de transformer, à la température ordinaire, l'acide-tartrique en éther neutre, en traitant l'acide tartrique avec de l'alcool abs. ordinaire, sans se servir d'un acide inorganique, le tout étant placé sous un exsiccateur [3]).

5. Acide succinyl-succinique. Une étude comparative fut faite des éthers éthyliques des acides tartrique et succinique, en réaction avec l'éthylate de sodium en présence d'alcool, dans le vide partiel d'hydrogène. On trouva, qu'il semble bien se former du monosodium-succinate d'éthyle, mais que la tendance à former une chaine fermée du sodium-succinyl-succinate d'éthyle est tellement grande, que l'alcool (qui est probablement combiné avec le dit succinate formé d'abord) ne peut pas être éliminé [4]). La formation du sodium-succinyl

1) l. c. p. 89.
2) l. c. p. 92.
3) l. c. p. 93.
4) l. c. p. 71.

Digitized by Google

succinate d'éthyle s'annonce d'une façon très nette par la formation, ça et là dans la masse (devenue gélatineuse), de parties colorées en fleur de pêcher.

Dans un travail ultérieur on donnera les résultats des analyses des combinaisons barytiques cristallisées déduites des produits soluble et insoluble, et la suite des recherches sur l'acide hydruvique.

Utrecht, 18 avril 1893.

Digitized by Google

Expériences avec le Manocryomètre,

PAR M. L. E. O. DE VISSER.

PRÉLIMINAIRES.

En même temps qu'un corps passe de l'état solide à l'état liquide, on peut observer deux phénomènes principaux.

Premièrement, la température reste constante pendant la durée de la fusion.

Ensuite, chaque corps possède une température particulière dite de fusion. La température de fusion de la glace sert à définir le zéro de l'échelle centigrade.

En second lieu, la fusion est accompagnée d'un changement de volume.

Les mêmes phénomènes se présentent lorsqu'un corps passe de l'état liquide à l'état gazeux.

La température d'ébullition de l'eau sert de même à définir le point 100 de l'échelle centigrade.

La vaporisation est influencée par la pression; c'est ce qu'on avait déjà observé de bonne heure.

Mais personne ne songeait à l'influence que la pression extérieure pouvait exercer sur le phénomène de la fusion, avant qu'il fût question de Thermodynamique.

La théorie indique un fait nouveau que l'expérience seule aurait difficilement reconnu.

Digitized by Google

M. James Thomson, en l'année 1851, annonça comme conséquence des principes du théorème de Carnot la possibilité d'abaisser la température de fusion de la glace par un accroissement de pression.

On peut exprimer les déductions de M. James Thomson par la formule suivante:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T}{E} \cdot \frac{(\sigma - \tau)}{r} \cdot 10333$$

$\frac{dT}{dp}$, désignant la variation du point de fusion pour une augmentation de pression = dp;

T, le point de fusion en échelle absolue;

σ, le volume, en mètres cubes, occupé par un K.G. du corps considéré, à l'état liquide;

τ, le volume, en mètres cubes, occupé par un K.G. du corps considéré, à l'état solide;

E, l'équivalent mécanique de la chaleur;

r, la chaleur de fusion.

M. E. Clapeyron avait déjà déduit dans son célèbre: „Mémoire sur la puissance motrice de la chaleur" (1834):

$$\frac{dT}{dp} = C \frac{dv}{dq}$$

dv, désignant la variation de volume;

dq, la quantité de chaleur, mise en jeu dans un cycle arbitraire, mais réversible.

C est une fonction de T. Cette fonction est restée inconnue à Clapeyron, quoiqu'il en ait calculé la valeur suivant plusieurs méthodes. M. H. Helmholtz (1847), en adoptant une formule de Holtzmann, a le premier déduit la valeur de C exprimée en T et en E.

En considérant que M. Clapeyron a donné les idées principales de la formule qui indique la relation entre le point de fusion et la pression, et que M. Thomson l'a développée

Digitized by Google

très-probablement indépendamment de CLAPEYRON, il me semble que la dite formule devrait être nommée justement formule de CLAPEYRON—THOMSON.

Plusieurs fois on a déjà essayé de la vérifier expérimentalement; mais en admettant que les résultats qualitatifs soient assez satisfaisants, la concordance quantitative laisse beaucoup encore à désirer. Même dans les quelques cas où la concordance avec la théorie est presque quantitative, on a des preuves à l'appui de l'assertion que cette concordance a été obtenue par hasard.

Ce mémoire comprend les expériences que l'auteur a faites dans le but de vérifier quantitativement, aussi exactement que possible, la susdite formule. Pour cela il a eu recours à un nouvel appareil qu'il a nommé: „Manocryomètre", à cause de l'équilibre qui s'y établit entre la pression et le point de fusion; cet appareil lui a permis la détermination directe de la constante $\frac{dT}{dp}$.

Ensuite, en s'écartant des méthodes usuelles, il a déterminé le quotient $\frac{\sigma - \tau}{r}$ comme tel, en se servant d'un appareil auquel s'appliquerait le mieux le nom de: „Calorimètre à acide acétique", en vertu de son analogie avec celui de BUNSEN. En principe, ce n'est autre chose que le calorimètre à glace, où l'on a remplacé la glace et l'eau par de l'acide acétique solide et liquide.

Ces deux appareils, ainsi que les grands progrès de la thermométrie de précision, mirent l'auteur en état de surmonter les graves difficultés pratiques que présentent les déterminations si délicates des constantes en question.

Qu'il me soit permis d'exprimer ici ma gratitude à M. le Dr. E. MULDER, professeur à l'Université d'Utrecht, qui m'a mis en état d'achever mes expériences dans son laboratoire.

Digitized by Google

Revue Historique.

C'est à W. Thomson, Bunsen, Hopkins, Mousson, Dewar, Battelli, Goossens, Amagat et Damien, que nous devons des recherches sur la variation du point de fusion par une variation de pression.

Il est clair qu'il suffira ici de faire mention des recherches qui permettent une comparaison des résultats obtenus avec les calculs de la théorie.

Dans cette catégorie se rangent les expériences de Thomson, Goossens et Dewar avec la glace, celles de Battelli avec la paraffine, le blanc de baleine, la naphtaline, la nitronaphtaline, la paratoluidine, la diphenylamine et la naphtylamine.

Cependant il semble utile de mentionner aussi les expériences intéressantes de Bunsen et de Damien; celles-là à cause de la méthode originelle suivie; celles-ci à cause d'un phénomène singulier que ce savant a fait connaître.

Un an après la publication des idées de M. James Thomson (2 Janvier 1849) sous le titre: „Theoretical considerations on the effect of pressure in lowering the freezing-point of water" [1]), son frère William Thomson [2]) donna ses résultats expérimentaux sur ce sujet.

Le tableau suivant nous permet de comparer l'expérience à la théorie:

Accroissement de la pression.	Abaissement du point de fusion, observé.	Abaissement du point de fusion, calculé.
8.1 atm.	0.0589 C°	0.0607 C°.
16.8 „	0.1289 „	0.1260 „

1) Transactions of the R. S. of Edinburgh. Vol. XVI, p. 575.

2) „The effect of pressure in lowering the freezing-point of water experimentally demonstrated." Proceedings of the R. S. of Edinburgh Vol. II. p. 267.

Digitized by Google

Les valeurs calculées sont déduites par M. Thomson. En répétant le calcul avec l'emploi des données les plus précises que possible, on trouve, en substituant dans la formule:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T}{E} \cdot \frac{(\sigma - \tau)}{r} \cdot 10333$$

T par 273.045 [1]),

$\sigma - \tau$ „ 0.00009070 [2])

E „ 425.5 [3])

r „ 80.025 (selon M. Bunsen),

pour dp = 1 atm. $\frac{dT}{dp} = 0.007515$ C°, valeur qui ne diffère que de 0.28 % de la valeur moyenne 0.007494 C°, trouvée par M. Thomson.

Je suis loin de méconnaître le mérite des travaux de M. Thomson mais, à juste titre, il faut s'étonner que jusqu'ici on ait attaché plus d'importance aux résultats quantitatifs que l'auteur lui-même.

Pour démontrer ceci, il me semble utile de citer, de son mémoire, ce qui suit:

„It was, I confess, with some surprise, that, after having completed the observations under an impression that they presented great discrepancies from the theoretical expectations, I found the numbers I had noted down indicated in reality an agreement so remarkably close, that I could not but attribute it in some degree to chance, when I reflected on the very rude manner in which the quantitative parts of the experiment (especially the measurement of the pressure and the evaluation of the division of the etherthermometer) had been conducted. I hope, before long, to have a thermometer constructed, which shall be at least three times

1) Guillaume: „Traité pratique de la thermométrie de précision", p. 256.

2) Bunsen: Pogg. Ann. Bd. CXLI, p. 5.

3) Wüllner: „Lehrbuch der Experimentalphysik", Bd. III. p. 402, 403, 480 et 481.

Digitized by Google

as sensitive as the etherthermometer I have used hitherto: and I expect with it to be able to perceive the effect of increasing or diminishing the pressure by less than an atmosphere, in lowering or elevating the freezing-point of water.

If a convenient minimum thermometer could be constructed, the effects of very great pressures might easily be tested by hermetically sealing the thermometer in a strong glass, or in a metal tube, and putting it into a mixture of ice and water, in a strong metal vessel, in which an enormous pressure might be produced by the forcing pump of a Bramah's press."

Je puis encore ajouter que probablement le manomètre était plongé dans l'eau, opinion qui est encore mieux justifiée par les mots: „especially the measurement of the pressure".

Il résulte de ce qui vient d'être cité, que M. Thomson lui-même ne se fie pas aux résultats de ses propres expériences, et on peut en déduire facilement, qu'il ne les considérait que comme des expériences préliminaires. La communication des expériences qu'il se proposait de faire plus tard à ce sujet ne parut point, que je sache.

Il ne nous reste donc, qu'à attribuer l'accord surprenant des résultats expérimentaux de M. Thomson avec les valeurs déduites de la théorie, à la suppression mutuelle des erreurs d'observation.

Quoiqu'il en soit, l'oeuvre de M. Thomson ne cessera pas de mériter l'admiration la plus profonde, parce qu'il nous a fait entrer dans un nouveau domaine de recherche scientifique.

C'était M. Bunsen qui, d'un tout autre point de vue et ignorant évidemment l'oeuvre de M. Thomson, a fait des expériences sur ce même sujet, qu'il décrivit dans un mémoire intitulé: „Ueber den Einfluss des Drucks auf die chemische Natur der plutonischen Gesteine" [1]).

1) Pogg. Ann. Bd. 81, p. 562 (1850).

Digitized by Google

L'appareil, bien connu, était d'une construction aussi simple qu'ingénieuse: Un tube de verre recourbé et scellé renferme du mercure dans sa partie moyenne. La branche courte renferme le corps solide soumis à l'observation. La branche longue et étroite renferme de l'air qui sert à mesurer la pression supportée par le corps solide pendant la fusion. Le tube de verre est plongé dans un bain dont on élève la température. On mesure la température de fusion; la pression est mesurée par le volume de l'air.

M. Bunsen a observé l'influence de la pression sur la température de fusion du blanc de baleine et de la paraffine qui augmentent de volume par la fusion. La variation qu'éprouve le point de fusion de ces deux substances, par suite d'un accroissement de pression, a lieu dans le sens que la théorie faisait prévoir. Voici les résultats trouvés par M. Bunsen:

Blanc de baleine.

Pression en atm.	Point de solidification.	$\frac{dT}{dp}$
1	47.7 C°.	
29	48.3 „	0.0214 C°.
96	49.7 „	0.0209 „
141	50.5 „	0.0178 „
156	50.9 „	0.0267 „

Paraffine.

Pression en atm.	Point de solidification.	$\frac{dT}{dp}$
1	46.3 C°.	
85	48.9 „	0.0309 C°.
100	49.9 „	0.0667 „

Les valeurs discontinues de $\frac{dT}{dp}$ nous font voir, que la

Digitized by Google

méthode suivie n'est pas capable de donner des résultats quantitatifs. Il n'y a pas de doute, qu'en appliquant cette méthode on pourrait se procurer de meilleurs résultats, si la surfusion de la substance était évitée.

Pour mesurer l'abaissement du point de fusion de la glace par la pression, M. DEWAR [1]) a fait usage de la pile électrothermique; la pression désirée s'établit au moyen d'une pompe à refouler de M. CAILLETET.

Pour des augmentations successives de 25 atm. il résultait des abaissements de 0.150; 0.170; 0.179; 0.161; 0.179; 0.196; 0.188; 0.196; 0.161; 0.179; 0.179 centigrades; donc une moyenne de 0.176 C°. pour 25 atm., ou de 0.00704 C°. par atm. Cette valeur s'écarte de 6.3% de la valeur calculée: 0.007515 C°. Les différences atteignent une valeur maximum de 13% de la valeur moyenne.

Mais il ne faut pas perdre de vue que M. DEWAR n'avait pour but que de construire un manomètre de sensibilité égale, même à des pressions élevées; et peut-être c'est ainsi que la question est tranchée d'une façon complète.

Les expériences de M. BATTELLI [2]) concernent les corps suivants: la paraffine, le blanc de baleine, la naphtaline, la nitronaphtaline, la paratoluidine, la diphénylamine, la naphtylamine, l'alliage de Lipowitz et celui de Wood.

L'appareil qui a servi à ces déterminations repose sur les mêmes principes que celui de M. THOMSON; comme chez celui-ci la pression était la variable indépendante. Voici les résultats:

---

1) Proceedings of the R. S. of London. Vol. XXX, p. 533 (1880).

2) Atti del R. Instituto Veneti (3) 3. (1886).

Digitized by Google

Corps soumis à l'observation.	Augmentation de la temp. de fusion en C°.		Différences en centièmes des valeurs calculées.
	Observée.	Calculée.	
Paraffine	0.240	0.224	+ 7.1 %
	0.360	0.336	+ 7.1
Blanc de baleine . . .	0.150	0.164	— 8.5
	0.220	0.246	— 10.5
Naphtaline	0.282	0.280	+ 0.7
	0.423	0.405	+ 4.4
Nitronaphtaline	0.180	0.1962	— 8.2
	0.300	0.2943	+ 1.9
Paratoluidine.	0.100	0.1018	— 1.8
	0.140	0.1527	— 8.4
	0.180	0.1908	— 5.6
Diphénylamine	0.180	0.1845	— 2.4
	0.260	0.277	— 6.1
Naphtylamine	0.105	0.130	— 19.2
	0.180	0.195	— 7.7
	0.220	0.244	— 9.8
Alliage de Lipowitz. . .	0.085	0.0707	+ 20.2
„ de Wood . . .	0.053	0.047	+ 12.8

Les résultats ne sont pas très satisfaisants.

L'écart des observations semble trop grand pour en chercher la cause dans la méthode suivie. Il est probable que la précision des déterminations a échoué sur l'impureté de quelques-uns des corps soumis à l'observation.

C'est ce que M. Eykman [1]) a déjà présumé pour la diphénylamine et la naphtylamine. D'accord avec cette supposition on trouve des écarts anormaux pour la paraffine, le blanc de baleine, l'alliage de Lipowitz et celui de Wood qui ne sont pas des corps chimiques.

On ne peut donc attribuer aux expériences de M. Battelli la précision suffisante pour pouvoir en déduire l'exactitude de la formule Clapeyron-Thomson.

1) Zeitschrift für Phys. Chem. III, p. 208.

Digitized by Google

En suivant les expériences de ce genre dans leur suite historique, il faut mentionner maintenant celles de M. Goossens [1]) avec la glace. Comme M. Dewar il se servit d'un couple électro-thermique pour la mesure des variations de température. Il en déduisit un abaissement de 0.0066 C°. du point de fusion de la glace, pour un élèvement de la pression de 1 atm. Ce résultat s'écarte de 12% de la valeur théorique (0.007515 C°.). Dans le domaine de $\frac{dT}{dp}$ des expériences intéressantes ont été faites par M. Damien [2]). La méthode qu'il a suivie est, en principe, analogue à celle de M. Battelli. Il suit des résultats de ces recherches, que la température de fusion peut s'exprimer en fonction parabolique de la pression exercée:

$$t = t_0 + a(p - 1) - b(p - 1)^2$$

t_0 étant le point de fusion à 1 atm.
t „ „ „ „ „ „ p „ .

Pour les corps soumis à l'examen il obtint successivement les valeurs suivantes de *a* et de *b*:

Corps.	a.	b.
Blanc de baleine	0.022034 C°	0.0000166 C°
Paraffine	0.029776	0.0000523
Cire	0.020523	0.0000130
Naphtaline	0.035840	0.0000155
Mononitronaphtaline . . .	0.021056	0.0000610
Paratoluidine	0.014215	0.0000430
Diphénylamine.	0.024156	0.0000850
Naphtylamine	0.017012	0.0001030

La forme parabolique de son équation conduisit à des conséquences importantes.

1) Arch. Néerl. T. XX, p. 449. (1886).
2) C. R. T. CXII, p. 785. (1891).

Digitized by Google

On en déduit:

$$\frac{dt}{dp} = a - 2b(p - 1).$$

Or, pour une pression p_c, définie par l'équation:

$$p_c - 1 = \frac{a}{2b},$$

on a:

$$\frac{dt}{dp} = 0.$$

La pression étant inférieure à p_c, la valeur de $\frac{dt}{dp}$ est positive. La pression étant supérieure à p_c, la valeur de $\frac{dt}{dp}$ est négative.

De là il suit en général, qu'un corps quelconque peut avoir une valeur positive aussi bien qu'une valeur négative pour la dérivée $\frac{dt}{dp}$.

En regardant le problème à ce point de vue il en suit, qu'il ne faut pas considérer la courbe (p, T) de la glace comme exception à la règle, mais tout simplement comme une parabole à laquelle fait défaut la branche dont la dérivée $\frac{dT}{dp}$ aurait une valeur positive.

La formule de M. Damien donne ensuite

$$t = t_0$$

pour une pression $p' = \frac{a}{b} - 1$; alors le point de fusion aurait la même valeur que dans les circonstances ordinaires.

En effet pour quatre des corps considérés M. Damien a atteint le point où la valeur de $\frac{dT}{db}$ passe par o et devient négative. Et de plus pour la naphtylamine, sous une pression de 116 atm., il a constaté que le point de fusion était identique à celui qui est observé sous une pression d'une atm.

Digitized by Google

Nous ne disposons pas des constantes dont nous avons besoin pour comparer les résultats de M. Damien aux calculs théoriques des valeurs respectives de $\frac{dT}{dp}$, circonstance qui ne nous permet pas de plus nous étendre sur ces expériences [1]).

Le grand mérite de M. Damien, quant à ce sujet, est d'avoir démontré que la courbe (p, T) peut être représentée par une courbe parabolique dont les deux branches sont réelles pour un grand nombre de corps.

C'est ce que la formule de Clapeyron—Thomson peut éclaircir très nettement.

Pour expliquer ce phénomène, il suffit que la valeur de $\sigma - \tau$, tout en décroissant, devienne égale à zéro et obtienne une valeur négative augmentant de plus en plus.

Il me semble cependant qu'il faille s'abstenir de déductions ultérieures des recherches de M. Damien, et qu'il soit au moins hasardé de regarder la branche retournante de la parabole comme direction définitive. Au contraire l'opinion se justifie très bien, que la formule de M. Damien ne soit, comme beaucoup d'autres, qu'une formule approchant de très près les observations, mais à laquelle les termes d'ordre plus élevés de p manquent encore, termes par conséquent qui obtiennent une influence notable quand la pression aura atteint une valeur considérable.

S'il en est ainsi, la courbe (p, T), comme tant d'autres, serait une courbe d'un degré supérieur; de plus il ne semble pas improbable que la dérivée qui a déjà changé de signe, changera de nouveau le signe à des pressions très-élevées, et que la courbe se prolongera dès lors dans le premier sens.

Les expériences les plus récentes sur ce sujet sont de M. Ferche [2]).

---

1) Peut-être n'est-il pas inutile de remarquer que des écarts de plus de 0.1 C°. n'étaient pas rares entre les valeurs observées du point de fusion et les valeurs calculées au moyen de la formule parabolique de M. Damien.

2) „Ueber einige physikalische Eigenschaften des Benzols." Inaugural-dissertation. Halle (1890).

Digitized by Google

Il se servit de la benzine. La benzine fut purifiée jusqu'à ce qu'elle cristallisait „zu schönen, grossen, wasserklaren, vielkantigen Platten"; dès lors il ne lui fut point possible de constater d'impureté au moyen de l'isatine ni du nitrate d'argent. L'air et l'eau encore présents furent éliminés par l'ébullition et la distillation avec du sodium. M. Ferche détermina les poids spécifiques de la benzine solide et liquide d'une manière plus originelle et primitive qu'irréprochable. Il en résulte pour $\sigma - \tau$ la valeur 0.00013681; pour le point de fusion + 5.43 C°, et pour la chaleur de fusion 30.182 Cal.

En substituant ces valeurs dans la formule théorique on trouve:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{278.475 \times 0.00013681 \times 10333}{425.5 \times 30.182} = 0.03065 \text{ C}^{\circ}.$$

Des observations directes résulte:

$\frac{dT}{dp}$ observé.	Valeur moyenne.	Écarts de la valeur moyenne.
0.02896 C°.	0.02962 C°.	— 2.2 %
0.03193		+ 7.7
0.02853		— 3.7
0.02907		— 1.8

Les différences entre les observations atteignent une valeur de 11 %.

La valeur moyenne 0.02962 C° s'écarte encore de 3.5 % de la valeur théorique.

Même en admettant la valeur moyenne d'un si petit nombre d'observations, ne concordant pas assez, comme valeur probable, l'écart entre cette valeur moyenne et la théorie est encore trop grand, pour qu'on puisse en déduire l'exactitude quantitative de la formule de Clapeyron—Thomson.

Arrivé à la fin de ce chapitre, il ne me semble pas inutile de passer en revue les principes, sur lesquels reposent les

Digitized by Google

méthodes suivies par ceux qui se sont occupés des recherches mentionnées ci-dessus.

On observe d'abord que la méthode suivie par M. Bunsen se distingue très nettement des autres; c'est lui qui donne au système une température définie en déterminant la pression correspondante, tandis que les autres observateurs regardent la pression comme variable indépendante, et trouvent la température de fusion correspondante. D'ailleurs M. Bunsen donna la pression désirée au système par la dilatation thermique du mercure, tandis que les autres y remédièrent par une action mécanique.

Plus tard nous aurons l'occasion de renvoyer à ces distinctions caractéristiques, quand nous traiterons de la méthode suivie dans les expériences qui font le sujet de cette thèse.

Choix du corps chimique.

La formule de Clapeyron-Thomson, en vertu de sa généralité, nous laisse pleine liberté dans le choix du corps avec lequel on désire faire l'expérience, dans le but de contrôler la vérité de l'équation.

Considérons les conditions qui doivent être remplies pour la détermination la plus précise des constantes nécessaires à ce but.

D'abord il faut que le point de fusion du corps s'écarte aussi peu que possible de la température ambiante; ensuite les valeurs pour $\sigma - \tau$ et $\frac{dT}{dp}$ doivent être aussi grandes que possible; enfin il sera très avantageux, si le corps se laisse obtenir en grandes quantités, en vue d'une purification complète.

Voilà des arguments qui ont déterminé le choix de l'acide acétique, corps qui offre l'avantage d'être un des plus étudiés;

Digitized by Google

quant à quelques-unes des constantes nécessaires à connaître, j'espérais avoir de cette manière un contrôle excellent pour mes propres déterminations [1]).

Expériences faites par l'auteur.

a). *La purification de l'acide acétique.*

Plusieurs observateurs se sont accoutumés à considérer le point de fusion d'un corps comme critérium de sa pureté; il est évident que les fautes du thermomètre dont on se sert dans ce but entrent entièrement dans le résultat; et celles-ci sont trop grandes pour qu'on puisse exiger de tels services de la thermométrie.

Il y a fort peu de déterminations anciennes, pour ne pas dire aucune, dans lesquelles la précision atteigne un millième de degré, précision qu'on réalise maintenant, grâce aux progrès qu'a faits la thermométrie dans ces derniers temps.

La méthode que j'ai suivie pour la purification de l'acide acétique est comme d'ordinaire celle de la recristallisation, mais tellement modifiée, que je pouvais me rendre tout-à-fait compte de la limite de pureté qu'on puisse atteindre de cette manière.

10 K.G. d'acide acétique vénal, dit „Acidum acéticum glaciale 100%" furent soumis à la purification.

Le liquide était totalement limpide et exempt d'acide sulfurique, d'acide sulfureux et de matières dissoutes; une recherche qualitative sur la présence d'autres acides et oxydes donna un résultat négatif. Il sera donc permis de considérer l'eau comme la seule impureté.

---

1) On verra plus-loin, dans le chapitre qui traite des résultats des déterminations de la constante $\sigma - \tau$, que j'ai été trompé dans cette attente.

Digitized by Google

Le point de solidification fut trouvé à 13.6 C°.; selon RUDORFF [1]) et GRIMAUX [2]) l'acide contient donc environ 1.5 % d'eau.

On a fait cristalliser et recristalliser cette quantité d'acide acétique en éliminant après chaque cristallisation l'eau mère, et en opérant dans une température ambiante s'élevant graduellement de 0 C°. jusqu'à 15 C°.

Le produit (9 K.G.) se solidifiait à 16.53 C°. Cet acide fut distillé en le préservant soigneusement de l'humidité de l'air.

On en remplit ensuite des ballons à longs cols, d'une capacité de 900 c.c. environ. Après le remplissage le col fut étiré à la lampe et soudé; on détermina la cristallisation, en mettant la partie inférieure du ballon dans un réfrigérant, puis on le déposa dans une cave ou l'acide se solidifia lentement.

La température de la cave était d'abord 12 C°. et changea très-lentement sous l'influence de la saison, mais elle n'éprouva point de variations brusques, de manière qu'elle resta constante entre les limites d'un dixième de degré pendant plusieurs jours. Ces circonstances me semblent former une condition essentielle pour la réussite de la purification.

Il se forme dans les ballons une masse neigeuse, entre laquelle se trouve un peu de fluide; on fait écouler cette partie fluide dans le col en renversant le ballon, et on sépare ensuite plus complètement la partie fluide de la partie solide en tournant le ballon dans un filet, le col passant à travers les mailles.

La partie fluide dans le col n'augmentant plus, on casse le bout de l'allonge capillaire du col, et on recueille cette partie fluide dans une éprouvette pure et sèche, dans laquelle on fait la détermination du point de solidification.

La masse solide qui reste dans le ballon est ensuite fon-

---

1) Berichte der D. Chem. Ges. 3, p. 390.

2) Jahresbericht 1873, p. 24.

Digitized by Google

due, à l'exception d'un petit morceau; le tube capillaire est ensuite soudé à la lampe.

On refroidit le ballon et son contenu jusqu'à ce que se montre une cristallisation lente qui prend son origine du petit morceau d'acide resté solide. On place de nouveau le ballon dans la cave où l'acide continue à cristalliser lentement.

Ces manipulations furent répétées du mois de janvier jusqu'au mois d'août, la température de la cave s'élevant pendant cet intervalle jusqu'à 16,2 C°. A cette dernière température la solidification dure 7 jours. Il en suit, que la purification exige un laps de temps assez considérable. Mais on est récompensé largement par la nature du produit obtenu.

Après chaque traitement on observe que la masse solide devient de plus en plus translucide; le point de solidification de la partie liquide qu'on sépare de la masse solide après chaque recristallisation s'élève graduellement. Bientôt la masse devient tout-à-fait translucide comme de la glace pure.

Le point de solidification de la partie liquide séparée ne s'élevant plus sensiblement, on continue le traitement, en répétant les déterminations du point de solidification avec les précautions, nécessaires pour empêcher l'humidité de l'air d'entrer dans les ballons et dans la partie liquide qu'on a séparée de la masse solide.

Enfin on atteint le point où les déterminations successives sont concordantes entre les limites des erreurs d'observation; (pour le thermomètre en question „N°. 4888 Tonnelot" ces erreurs ne dépassent pas 0.0004 C°).

Maintenant, en faisant la détermination du point de solidification de la masse solide dans le ballon (après fusion complète), on obtient un résultat concordant, entre les limites des erreurs d'observation, avec celui qui est obtenu pour la partie liquide séparée.

On peut en conclure qu'alors le point de fusion et le point de solidification sont identiques.

Digitized by Google

M. Rüdorff [1]) a démontré que 0.1 % d'eau abaisse de 0.2 C° le point de congélation de l'acide acétique pur; de quelques déterminations faites par moi-même il résulte pour cette même constante 0.2014 C°.

Il nous sera bien permis de considérer cette dépression comme valeur limite; quoi qu'il en soit, elle ne peut qu'augmenter pour des dissolutions plus délayées.

Par conséquent on est assuré que la partie liquide décantée ne contient pas plus de 0.0002 % d'eau; cette partie n'étant que $\frac{1}{80}$ environ de la masse contenue dans le ballon, le contrôle concernant la pureté de l'acide acétique dans le ballon devient encore 80 fois plus rigoureux. Jusqu'à ce point l'observation directe offre un contrôle; mais rien ne nous empêche d'être convaincus à juste titre que par des traitements réitérés l'acide acétique ne devienne de plus en plus pur, quoique l'observation ne nous permette pas de le reconnaître.

En effet on répéta trois fois le traitement susdit, quand la constance du point de solidification fut atteinte [2]).

Il va sans dire que la méthode suivie est indépendante des fautes du thermomètre, la seule condition à laquelle cet instrument dut satisfaire étant d'être assez sensible. L'acide acétique ainsi purifiée est incolore, limpide, et à l'état solide tout-à-fait homogène; l'acide liquide, à son point de solidification, a le poids spécifique 1.05315 en admettant pour le poids spécifique correspondant de l'eau 1.001096; ces déterminations furent faites en plongeant le pycnomètre dans de l'acide acétique pur, exempt d'air, et qui se solidifiait.

La détermination du point de congélation (l'acide étant privé d'air) an moyen du thermomètre-étalon „N°. 4816 Tonnelot" donna pour résultat 16.5976 C° (réduit à l'échelle

---

1) Berichte d. D. Chem. Ges. 3, p. 390.

2) De 10 K.G. d'acide acétique on a obtenu ± 8 K.G. de produit pur.

Digitized by Google

du thermomètre à hydrogène) pour la pression de 794.5 m.m.[1]).

La suite de ce mémoire nous mettra en état de réduire la valeur du point de fusion à la pression normale de 760 m.m., quand nous disposerons des données nécessaires pour ce but. De même il nous sera possible de calculer le poids spécifique de l'acide acétique solide.

b). *Description des appareils.*

1°. Le Manocryomètre.

C'est le nom donné à l'appareil dont je me servis pour la détermination directe du changement qu'éprouve le point de fusion par une élévation de pression. Il doit son origine à un simple raisonnement, en cherchant une méthode qui me procurât de meilleurs résultats que celle de M. Bunsen, et n'exigeât pas de disposition si compliquée que celles dont les autres se servent dans ce but.

La concision de l'appareil de M. Bunsen me semblait d'un grand avantage; cependant les sources d'erreurs sont assez considérables, comme nous l'avons démontré.

Quoique nous ayons aussi énoncé la conjecture, que la précision de cet instrument pourrait s'augmenter considérablement, quand on a soin d'éviter la surfusion de la matière dont on fait l'étude, il nous semble néanmoins que la méthode le cède en principe à celles de M. Thomson, de M. Battelli et d'autres.

L'expérience donnera-t-elle directement un résultat, il faudra que dans l'appareil la dépendance mutuelle de la pression et du point de fusion se montre toujours, et que grâce à cette dépendance l'une des deux variables atteigne une valeur correspondante, au moment où l'on donne une valeur déterminée à l'autre. Par exemple dans le cas (Thomson) où l'on change arbitrairement la pression, il résultera

1) La pression de la colonne de l'acide acétique sur le milieu du réservoir du thermomètre, additionnée à la pression barométrique, donnent ensemble cette grande valeur.

Digitized by Google

une valeur correspondante du point de fusion, tant qu'il y aura une quantité suffisante de la phase liquide et solide dans le réservoir où le thermomètre indiquera le changement du point de fusion.

Considérons le deuxième cas possible (méthode du manocryomètre), qu'on change la température du système, alors la pression atteindra sa valeur correspondante, si l'appareil ne permet au système qu'une augmentation bornée en volume (naturellement les deux phases étant présentes en quantité suffisante). Le système se mettra lui-même sous la pression correspondant à sa température donnée.

C'est sur ce principe que se base ma méthode.

Il est clair maintenant, pourquoi l'appareil de M. Bunsen ne satisfait pas aux conditions nécessaires ; la pression n'est pas la suite d'un changement d'état du corps à étudier, mais de la dilatation thermique du mercure qui ne fait pas part du système considéré ; ou en d'autres termes : le changement de l'une des grandeurs (p) dépendant l'une de l'autre n'est pas la suite de celui de l'autre (T).

La figure I sur la planche représente l'appareil.

L'acide acétique se trouve dans le réservoir R; la communication de l'acide avec les autres parties de l'appareil est empêchée par du mercure. L'air contenu dans l'ampoule a et dans le tube capillaire sert de manomètre. L'ampoule a et le tube capillaire (longueur 1 mètre) étaient soigneusement calibrés. Les expériences définitives furent faites avec un appareil aux dimensions suivantes :

Capacité du réservoir R	= 46	c.c.	environ.
„ de l'ampoule a	= 1.3	„	„
„ du tube capillaire	= 0.13	„	„

L'ampoule inférieure n'est que d'un intérêt pratique, et sert à empêcher l'air du manomètre d'entrer dans le réservoir R, quand l'acide se solidifie totalement.

L'ampoule a et le tube capillaire déterminent le volume de l'air enfermé dans l'appareil sous une pression et à une température connues.

Digitized by Google

La pression ne peut être évaluée que dès le moment où le mercure entre dans le tube capillaire.

L'acide acétique dans le réservoir R est exempt d'air; le mercure, après la purification usitée, fut encore mis en contact pendant six semaines avec de l'acide acétique pur, lavé ensuite à l'eau distillée, chauffé jusqu'à ébullition, filtré à chaud, et mis dans un exsiccateur, pour en faire usage aussitôt que possible; l'air du manomètre était desséché au moyen de P_2O_5.

2°. Bain à température constante.

Pour la réussite quantitative des expériences avec le manocryomètre, il était désirable de pouvoir exposer le réservoir R pendant une demi-heure environ à une température, ne variant plus de 0.001 C° pendant cet intervalle.

Il m'a été possible de satisfaire à cette condition, grâce aux circonstances favorables dans lesquelles je me trouvais. Celles-ci sont en premier lieu: la température sensiblement constante de la cave où ces expériences ont été faites; en second lieu: la petite différence entre la température ambiante et celle à laquelle doit être exposé le réservoir R du manocryomètre.

Après quelques tentatives infructueuses, je composai l'appareil suivant qui me conduisit au but désiré.

Un vase de cuivre cylindrique, ayant 25 c.m. de hauteur sur 25 c.m. de diamètre, est entouré d'un autre vase en fer blanc, ayant 32 c.m. de hauteur sur 32 c.m. de diamètre. Le vase intérieur repose sur trois bouchons de liége, tandis que l'espace intermédiaire entre les deux vases est rempli de duvet d'oie, et est maintenu sec au moyen d'une soucoupe remplie de $CaCl_2$. L'eau dans le vase intérieur est agitée au moyen d'un agitateur assez lourd en forme d'anneau circulaire, et fixé à deux tiges verticales en ébonite. Un mouvement alternatif de haut en bas et de bas en haut, communiqué à ce système, permet de mêler très complète-

Digitized by Google

ment les couches d'eau Une plaque de cuivre peu large mais assez épaisse est soudée verticalement au milieu du fond du vase intérieur, et sépare le thermomètre du réservoir R du manocryomètre. On abrite ainsi le thermomètre en cas d'accident, causé par une trop forte pression.

La régulation de la température se fait par rayonnement. Une enveloppe demi-cylindrique remplie d'eau, et chauffée par une petite flamme munie d'un régulateur, peut s'approcher et s'éloigner plus ou moins du bain.

Par des essais préliminaires on détermina approximativement la distance et la température nécessaires pour maintenir certaines différences entre la température ambiante et celle du bain. En effet, j'ai réussi ainsi à ne pas faire dépasser d'un millième de degré le changement de la température du bain, pendant l'intervalle d'une demi-heure.

Il va sans dire que le bain est muni de couvercles percés de divers trous pour le passage du thermomètre, de l'agitateur et du manocryomètre.

3°. Les thermomètres.

Pour les expériences provisoires je me servis de thermomètres de M. Baudin, en cristal dur Par l'étude approfondie qu'on a faite dans ces derniers temps de la thermométrie de précision [1]), on sait que ceux-ci ne permettent pas des observations de premier ordre, à cause de la nature du verre, de la division rectifiée, de la forme aplatie du tube capillaire, etc.

Toutes ces raisons m'ont fait renoncer à l'usage des thermomètres de M. Baudin, et m'ont fait préférer pour les expériences définitives les thermomètres en verre dur de M. Tonnelot.

M. René Benoît, Directeur du Bureau international des

---

1) Guillaume: „Traité pratique de la thermométrie de précision." Gauthier-Villars. 1889.

Digitized by Google

Poids et Mesures, a eu la bonté de faire faire l'étude complète de l'étalon „N. 4816 TONNELOT".

Un thermomètre auxiliaire du même constructeur, comparé avec l'étalon, me fit connaître les différences de température dans mes expériences avec le manocryomètre.

Une lunette à micromètre me fit évaluer la température à 0.0001 C°. près.

4°. Le calorimètre à acide acétique.

Il suit de la formule de CLAPEYRON-THOMSON :

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T}{E} \cdot \frac{(\sigma - \tau)}{r} \cdot 10333$$

que, pour calculer la valeur de $\frac{dT}{dp}$, on n'a pas besoin de connaître séparément les valeurs de $\sigma - \tau$ et de r ; la valeur du quotient $\frac{\sigma - \tau}{r}$ nous suffit pour ce but.

L'appareil qui nous donnera directement la valeur du quotient devra suffire aux conditions suivantes :

1°. une quantité déterminée de chaleur introduite dans l'appareil devra effectuer seulement un changement d'état du corps, pour lequel on désire connaître la valeur de ce quotient ;

2°. il devra être possible de mesurer le changement de volume accompagnant ce procès.

Il est clair que ces conditions sont accomplies pour l'eau, dans le calorimètre à glace de M. BUNSEN.

En remplaçant l'eau et la glace dans cet appareil par l'acide acétique liquide et solide, nous parvenons à notre but.

En effet je me suis servi pour la détermination de ce quotient d'un appareil analogue, auquel on donnera à juste titre le nom de calorimètre à acide acétique.

La figure II de la planche est une représentation schématique de cet appareil. Il se compose de deux parties :

Digitized by Google

la partie intérieure, le calorimètre proprement dit, n'exige point d'explication ; la partie extérieure également en verre, l'enveloppe, garantit une température constante au calorimètre, et contient de même que celui-ci de l'acide acétique pur, et dans sa partie inférieure du mercure.

Voici la mise en oeuvre de cet appareil.

On liquéfie l'acide acétique dans C à l'exception d'un petit morceau qui se dépose à la surface du mercure ; on plonge C dans de l'eau dont la température est un peu inférieure au point de fusion de l'acide acétique ; la cristallisation se continue le long du tube extérieur, jusqu'à ce qu'elle ait atteint le tube étroit. A ce moment on verse de l'eau froide dans ce tube. En renouvelant quelques fois l'eau dont la température s'élève, on parvient à ce qu'un cylindre d'acide acétique solide se dépose autour du tube étroit, et on cesse l'opération quand ce cylindre a atteint une épaisseur de 2 m.m. environ. Alors on remplace l'eau froide par de l'eau tiède, ce qui entraîne la chûte du cylindre formé ; celui-ci se dépose sur le niveau du mercure, et embrasse encore de sa partie supérieure la partie inférieure du tube étroit. Dans ce moment l'eau tiède est remplacée par de l'eau froide, et voilà que la formation d'un cylindre d'acide acétique solide autour du tube étroit recommence de nouveau, de sorte que ce cylindre est attaché au premier. Ce second cylindre ayant atteint une épaisseur d'environ 5 ou 6 m.m., on le détache de même du tube ; soutenu cependant par le premier cylindre, il reste à sa place. Il va sans dire que le bout du tube capillaire de C est plongé dans du mercure pendant toutes ces opérations.

L'enveloppe M est traitée de façon qu'une couche mince d'acide acétique solide recouvre la face intérieure des parois ; on la revêt de feutre et on la place dans un bloc en bois creux, afin de maintenir sa position verticale. Le tube capillaire de M reste de même plongé dans du mercure.

Le calorimètre C est ensuite enveloppé de ouate, et placé dans la cavité de M.

Digitized by Google

Le tube étroit de C est alors rempli à moitié d'eau, tandis qu'au fond se trouve un flocon d'amiante.

Maintenant l'appareil est prêt pour l'expérience.

Pour l'échauffement des corps avec lesquels on désire faire l'expérience, je me servis d'une disposition analogue à celle de REGNAULT avec cette différence, que les vapeurs d'eau proviennent d'un réservoir en cuivre, uni par un tube en caoutchouc au système des tubes à vapeur. Cette disposition permet de continuer l'échauffement au moment même où l'on fait tomber le corps en question dans le calorimètre.

L'erreur, causée par une perte de chaleur pendant la chûte, se réduit ainsi au minimum. J'aurai l'occasion de faire connaitre la méthode, selon laquelle j'ai été en état d'éliminer entièrement cette erreur, là où je ferai mention des expériences faites avec le calorimètre à acide acétique.

5°. Le dilatomètre.

(pour la détermination de $\sigma - \tau$).

Le calorimètre à acide acétique nous dispense, il est vrai, de la détermination séparée de $\sigma - \tau$; cependant je me suis occupé, dès le commencement de mes recherches, de la détermination de cette constante, à cause des difficultés faites par le fabricant, concernant l'exécution de l'enveloppe du calorimètre à acide acétique (M fig. II). Quoiqu'il ait réussi après d'une façon complète, je croyais utile de continuer ces déterminations, ainsi que celles de la chaleur de fusion.

La différence en volume de l'acide acétique liquide et solide a été déterminée autrefois par PERSOZ et par PETTERSON [1]). L'imperfection des déterminations du premier observateur a été suffisamment démontrée par M. PETTERSON. Les résultats de ce savant seront examinés de plus près dans la suite de ce mémoire. On trouve, au lieu cité, une

1) Journal für pr. Chem. 24, p. 293 (1881).

Digitized by Google

représentation de son appareil. Quoique sa construction ingénieuse facilite beaucoup les manipulations, la présence de robinets en contact avec de l'acide acétique peut entraîner une influence notable de l'humidité de l'air sur un corps si hygroscopique que l'acide acétique. Aussi nous semble-t-il que M. Petterson, en faisant bouillir l'acide acétique dans cet appareil, a introduit une nouvelle cause d'erreurs dans ses résultats, si on prend en considération, qu'il n'a pas mentionné que le verre de son appareil fût rendu inattaquable par un traitement préliminaire avec de l'acide acétique.

En voulant éviter ces causes d'erreurs, je fis construire un dilatomètre d'une forme très simple (fig. III).

Après avoir traité le dilatomètre avec de l'acide nitrique et chlorhydrique pendant quelques jours à une température d'environ 100 C°., je le laissai en contact avec de l'acide acétique pendant six semaines. Le dilatomètre, rendu ainsi inattaquable pour l'acide, fut rempli dans le vide avec de l'acide acétique pur dont on élimina les dernières traces d'air et d'humidité par des cristallisations réitérées, comme on le faisait auparavant dans les ballons.

L'acide étant à l'état solide et exempt de la moindre trace d'air, on fit le vide en plongeant l'extrémité du tube capillaire dans du mercure; en rétablissant la pression de l'atmosphère, l'espace resté libre et le tube capillaire se remplissent totalement de mercure. Le poids de l'acide contenu dans le dilatomètre résulte des pesées nécessaires. Toutes les pesées ont été réduites au vide.

6°. Le calorimètre à eau.

C'est un calorimètre de forme ordinaire en laiton doré très mince, d'une capacité de 1100 c.c., et muni d'un agitateur et d'un couvercle de la même matière. Il est entouré d'une enveloppe en laiton soigneusement polie, et revêtue de feutre. La différence entre les chaleurs de disso-

Digitized by Google

lutions des acides solide et liquide nous donne la chaleur de fusion.

Les expériences se firent selon les règles bien connues et avec les précautions nécessaires. La correction pour le rayonnement fut calculée suivant la méthode de M. BERTHELOT [1]).

La chaleur spécifique des dissolutions de l'acide acétique fut empruntée aux déterminations de M. MARIGNAC.

Pour contrôler les valeurs obtenues on détermina, au moyen de la même disposition, la chaleur de dissolution du nitrate de potassium pur.

c). *Disposition et résultats des expériences.*

1°. Concernant $\frac{dT}{dp}$.

D'abord on doit se poser la question: entre quelles limites de pression faudra-t-il travailler, pour obtenir les résultats les plus précis avec le manocryomètre?

Cette question exige une discussion particulière. Il faut remarquer que, plus $\frac{d^2T}{dp^2}$ sera petit, plus il sera permis de déduire la valeur de $\frac{dT}{dp}$ d'observations avec une grande différence de pression. Les expériences de M. DAMIEN avec la naphtylamine nous donnent un exemple avertissant du cas contraire.

Ensuite il faut tenir compte de la sensibilité du manomètre; on fera bien de ne pas pousser la pression au delà d'une certaine limite où les lectures des pressions le céderaient en précision à celles de la température. A notre appareil définitif cette limite se trouve à 28 atm. environ de pression.

---

1) Ann. d. Chim. e. d. Phys. XXIX, p. 158.

Digitized by Google

Enfin il faut aussi tenir compte du pouvoir résistant du manocryomètre.

Celui-ci a résisté à une pression préliminaire de 38 atm.

Guidé par ces considérations, il me semblait utile de procéder de la manière suivante:

1°. de déterminer par des observations réitérées le point de fusion sous une pression de 12 atm. environ (trait A fig. I), et ensuite sous une pression de $\pm$ 26 atm.;

2°. après avoir fait une série de ces déterminations, d'ouvrir le manomètre à la lampe et de déterminer sous pression atmosphérique le point de fusion de l'acide acétique contenu dans l'appareil.

On obtiendra alors trois équations de la forme:

$$t = t_0 + a(p - 1) - b(p - 1)^2$$

d'où l'on tire les valeurs de a et de b, tandis que la valeur de a concorde à celle de $\frac{dT}{dp}$ au commencement de la courbe (p, T).

Il faut mentionner ici que pendant l'expérience à manomètre ouvert le mercure se trouve aussi dans le tube capillaire, de même que pendant les expériences précédentes. C'est ainsi que sont éliminées les corrections spéciales pour les pressions statique et capillaire du mercure. La pression statique se mesure par la hauteur de la colonne verticale, et est ajoutée à la pression observée comme correction constante.

Le manomètre était calibré soigneusement et, pour le calcul des pressions, on profitait des résultats obtenus par Regnault [1]).

Pour éliminer les erreurs qui pourraient provenir d'un changement du point zéro du thermomètre, on fait suivre immédiatement à chaque observation une seconde.

---

1) Mém. de l'institut de France XXI, p. 421.

Digitized by Google

De chaque couple d'observations il résulte une valeur de $\frac{dT}{dp}$, valable entre les pressions observées. Voici les résultats:

Pression 1re observation.	Pression 2me observation.	d p.	d T.	$\frac{dT}{dp}$
11.433 atm.	26.804 atm.	15.371 atm.	0.3705 C°	0.02410 C°
11.866 „	25.693 „	13.827 „	0.3331 „	0.02409 „
12.013 „	26.868 „	14.855 „	0.3554 „	0.02392 „
13.005 „	27.092 „	14.087 „	0.3374 „	0.02395 „
11.932 „	25.367 „	13.435 „	0.3227 „	0.02402 „
12.776 atm.	1.493 atm.	11.283 atm.	0.2736 C°	0.02425 C°

La dernière observation est à manomètre ouvert. Les autres observations nous donnent entre des pressions de 12.050 atm. et de 26.365 atm. une valeur $\frac{dT}{dp} = 0.024016$ C°.

La valeur de $\frac{dT}{dp}$ entre 1.493 atm. et 12.776 atm. est 0.02425 C°. En admettant que cette valeur est sensiblement valable entre 1 et 12 atm., et de même la première entre 12 et 26 atm., ce qui sera bien le cas (en remarquant, que la variation de la valeur $\frac{dT}{dp}$ est très petite), nous sommes en état de calculer a et b de la formule:

$$t = t_0 + a(p-1) - b(p-1)^2.$$

On a donc:

$$25\,a - 625\,b = 0.602974 \text{ C°}.$$
$$11\,a - 121\,b = 0.26675 \text{ C°}.$$

Par conséquent:

$$a = 0.024353 \text{ C°}.$$
$$b = 0.00000936 \text{ C°}.$$

Il en résulte:

$$\frac{dT}{dp} = 0.02435 \text{ C°}.$$

Digitized by Google

2°. Concernant $\frac{\sigma - \tau}{r}$.

Le remplissage du calorimètre à acide acétique a déjà été décrit dans un chapitre précédent.

Il faut ajouter encore que le verre de cet appareil est également rendu inattaquable par l'acide acétique.

Le corps thermique employé est l'eau.

La chaleur spécifique de ce corps a été déterminée soigneusement par M. Velten [1]). Ses expériences nous donnent 0.9979 pour la chaleur spécifique de l'eau entre 16.6 C°. et 100 C°., exprimée en unités moyennes de la chaleur spécifique entre 0 C°. et 100 C°.

Cette eau était contenue dans un tube de verre et pesait 0.9015 gr. (après réduction au vide).

Je me procurai un cylindre creux du même tube, ayant le même poids que le tube qui contenait l'eau.

On procède alors de la manière suivante:

On chauffe le cylindre creux à la température de l'eau bouillante et on le fait tomber dans le tube étroit du calorimètre à acide acétique. Après une demi-heure on pèse le mercure écoulé; on retire le cylindre du calorimètre et l'on laisse celui-ci en repos pendant un quart d'heure; ensuite on fait tomber le cylindre rempli d'eau, et chauffé à la température de l'eau bouillante, dans le calorimètre; après une demi-heure on pèse le mercure écoulé; on retire le cylindre du calorimètre et l'on répète les manipulations avec le cylindre creux. La température de l'eau bouillante est réduite pour la pression barométrique.

Soit a le poids du mercure écoulé pour le cylindre creux à la première détermination; b le poids du mercure écoulé pour le cylindre rempli d'eau; c le poids du mercure écoulé pour le cylindre creux à la seconde détermination, on a

$$b - \frac{a + c}{2}$$

1) Velten, Inauguraldissertation. Bonn. 1883.

Digitized by Google

pour le poids du mercure écoulé pour la quantité d'eau contenue dans le tube.

Je fais remarquer qu'ainsi on a éliminé l'influence du verre du tube, aussi bien que celle de la perte de chaleur par rayonnement pendant la chute du corps, et celle de la marche du calorimètre qui, il faut le dire, était presque insensible.

La quantité d q de chaleur donnée au calorimètre, resultant du poids de l'eau, de sa chaleur spécifique et de la différence entre la température de l'eau bouillante et du point de fusion de l'acide acétique; en outre le volume d v du mercure écoulé, résultant de son poids et de son poids spécifique, on a directement $\frac{dv}{dq}$ qui est égal à $\frac{\sigma - \tau}{r}$.

Voici les résultats obtenus:

Poids du mercure (en grammes) écoulé pour 1 calorie.	Volume du mercure (en c.c.) écoulé pour 1 calorie.
0.0466550	0.00344208
0.0466494	0.00344162
0.0467654	0.00345017
0.0466710	0.00344292
0.0465136	0.00343160
0.0465957	0.00343766
0.0466948	0.00344497
0.0467549	0.00344900

La valeur moyenne est donc:

$$0.0034425 \text{ c.c.}$$

ou

$$\frac{\sigma - \tau}{r} = 0.0000034425 \text{ M}^3.$$

Digitized by Google

3°. Concernant $\sigma - \tau$.

M. Petterson [1]) a déterminé les valeurs de $\sigma - \tau$ et de r séparément. Il a trouvé

$$r = 44.34 \text{ Cal.};$$
$$\sigma - \tau = 0.0001205 \text{ (à } 16.02 \text{ C°.)}.$$

Il en suit

$$\frac{\sigma - \tau}{r} = 0.000002717.$$

La méthode directe nous a donné

$$\frac{\sigma - \tau}{r} = 0.0000034425,$$

valeur qui diffère de 26.7 pour 100 de celle de M. Petterson.

En considérant que les résultats de M. Petterson aient passé jusqu'ici pour un exemple d'exactitude [2]), on pourrait douter à juste titre de la précision des resultats obtenus directement au moyen du calorimètre à acide acétique.

Une détermination nouvelle des constantes $\sigma - \tau$ et r était donc inévitable.

Pour la détermination de $\sigma - \tau$ je me servis du dilatomètre représenté par fig. III, et décrit déjà au chapitre *b*) 5.

Ces déterminations, si simples en principe, exigent une grande précaution.

On a expérimenté avec cinq dilatomètres de ce genre. La série définitive d'observations fut obtenue avec un appareil dont le réservoir D contenait 145.102 grammes d'acide acétique. Après la cristallisation, le réservoir D fut plongé dans de l'acide acétique pur qui se solidifiait; l'acide solide en D ayant pris la température du point de solidification de cet acide, on liquéfiait l'acide en D, ayant soin de recueillir le mercure écoulé dans un creuset en platine, le bout

---

1) Journal für pr. Chem. 24, p. 293 (1881).

2) Voir: Ostwald: „Lehrbuch der allgemeinen Chemie" Band I (zweite Auflage), p. 1003.

Digitized by Google

du tube capillaire y restant plongé. Ensuite on plonge le réservoir D de nouveau dans de l'acide acétique pur qui se solidifie; après une demi-heure on retire le dilatomètre et on pèse le mercure contenu dans le creuset.

Le tableau suivant représente les résultats:

Mercure écoulé; le dilatomètre contenant 145.102 gr. d'acide acétique.	Volume du mercure écoulé en c.c.	$(\sigma - \tau) \times 1000000$.
313.77 gr.	23.1488	159.534
313.79 „	23.1502	159.544
313.84 „	23.1539	159.570
313.80 „	23.1509	159.537

La moyenne des résultats:

$$\sigma - \tau = 0.00015955$$

diffère de 32.4 pour 100 de la valeur trouvée par M. Petterson.

Comment expliquer cette grande différence?

La réponse n'est pas difficile à donner.

M. Petterson a observé le volume spécifique de l'acide acétique solide entre les limites de température de 0 C°. et de 16.02 C°.

Voici ses résultats:

Température.	Volume spécifique.	$\frac{dv}{dt}$.
0 C°	0.81265	
6.23	0.81435	+ 0.00027
10.02	0.81625	+ 0.00050
12.52	0.81925	+ 0.00120
13.02	0.81736	— 0.00378
14.02	0.81825	+ 0.00890
14.52	0.81925	+ 0.00200
15.02	0.82042	+ 0.00234
15.52	0.82273	+ 0.00462
16.02	0.82805	+ 0.01064

Digitized by Google

Nous remarquons que les coefficients de dilatation $\frac{dv}{dt}$ ne sont pas assez réguliers. Du reste ce coefficient augmente d'une façon extraordinaire avec la température, de sorte qu'entre 15.52 C°. et 16 02 C°. sa valeur est 39 fois plus grande qu'entre 0 C°. et 6.23 C°.

Supposons que cet énorme coefficient de dilatation, trouvé par M. Petterson, ne soit que la conséquence d'une épuration incomplète de l'acide acétique, et que celui-ci contienne de l'eau; alors nous pouvons calculer la quantité d'eau qui s'y trouvait encore.

Nous avons trouvé (pag. 118) le poids spécifique de l'acide acétique liquide:

$$1.05315:$$

par conséquent le volume spécifique:

$$0.94935.$$

La valeur de $\sigma - \tau$ étant trouvée égale à

$$0\ 00015955,$$

il en suit le volume spécifique de l'acide solide:

$$0.94953 - 0.15955 = 0.78998.$$

Ces valeurs sont de rigueur à la température de solidification de l'acide acétique pur.

Négligeons l'influence de la petite différence de cette température avec la température de 16.02 C°., à laquelle M. Petterson a fait la dernière détermination de cette série; supposons ensuite la valeur du volume spécifique de l'acide solide, trouvée par M. Petterson, comme résultant de la somme d'un certain volume d'acide solide et liquide; alors nous pouvons poser l'équation:

$$0\ 82805 = \left(1 - \frac{1}{x}\right).0.78998 + \frac{1}{x}.0.94953,$$

$\frac{1}{x}$ signifiant la partie liquide du volume total d'acide.

Nous en tirons

$$x = 4.19.$$

Digitized by Google

A une température de 16.02 C°. $\frac{1}{4.19}$ partie de l'acide de M. Petterson aurait donc été à l'état liquide. Son dilatomètre étant plongé dans du mercure, il est possible que ce phénomène de fusion partielle ait échappé à son observation.

A cette température la teneur en eau de l'acide devenu liquide était donc 4.19 fois plus grande qu'à la température de solidification (16.55 C°. selon M. Petterson).

Par suite la différence 16.55 C°. — 16.02 C°. = 0.53 C°. est égale à 3.19 fois la différence entre la température de solidification de l'acide acétique pur et de celle de l'acide de M. Petterson.

Par conséquent nous trouvons cette différence elle-même égale à 0.166 C°.; et de là il suit que l'acide de M. Petterson contenait 0.083 % d'eau.

M. Petterson admet la possibilité d'une impureté de cet ordre, c'est ce qu'on peut déduire de ses propres paroles (l. c.):

„Da absolut reines Essigsäurehydrat nach der Angabe von Rüdorff den Schmelzpunkt + 16.70 C°. haben soll, versuchten wir, durch vielfach wiederholtes partielles Gefrieren diesen Punkt zu erreichen, aber umsonst. Entweder beruht also dieser Unterschied von 0.15 C°. auf irgend einer Verschiedenheit der Thermometer, oder wir müssen annehmen, dass es uns nicht gelungen ist, das von Rüdorff characterisirte, absolut reine Hydrat der Essigsäure zu erhalten, sondern dass wir ein Produkt von 0.75 % Wassergehalt unter den Händen gehabt."

C'est ce qui a été évidemment le cas, comme nous l'avons démontré.

Il n'entre pas du tout dans mes intentions de critiquer l'oeuvre de M. Petterson; il n'est que naturel, qu'un observateur qui prend exemple sur les erreurs de son prédécesseur soit en état de rendre à ses observations un plus haut degré de précision que celui-ci.

Que l'on ne considère ce qui a été dit ci-dessus que comme une explication du grand écart de la détermination

Digitized by Google

de M. Petterson de la valeur pour $\sigma - \tau$ et de celle de l'auteur.

4°. Concernant r.

On détermina les chaleurs de dissolution des acides acétiques solide et liquide à l'aide du calorimètre que nous avons décrit au chapitre b) 6°. La composition des dissolutions résultantes peut être représentée par CH_3COOH, 100 aq. La chaleur spécifique de cette dissolution, déterminée soigneusement par M. Marignac [1]), et trouvée égale à 0.9874, fut admise pour le calcul.

Les résultats suivent ci-dessous:

Chaleur de dissolution de l'acide acétique liquide.

t.	t'.	A.	Aq.	w.	w'.	W.	Q.
13.8222 C°	14.0178 C°	27.9407	838.22	855.25	15.40	870.65	6.095
13.9667	14.1622	32.6266	978.80	998.69	15.38	1014.07	6.076
16.8889	17.0667	33.7776	1013.34	1033.93	15.65	1049.58	5.525

Chaleur de dissolution de l'acide acétique solide.

t.	t'.	A.	Aq.	w.	w'.	W.	Q.
16.3634 C°	15.0525 C°	33.3394	1000.18	1020.50	16.23	1036.73	—40.764
16.4513	15.1395	32.7486	982.46	1002.42	16.07	1018.49	—40.798

1) Arch. phys. nat. (2) 55, p. 113; Ann. chim. phys. (5) 8, p. 410 Jahresbericht für Chemie 1876, p. 68.

Digitized by Google

t représentant la température (corrigée) au commencement de l'expérience;

t′ la température (corrigée) à la fin de l'expérience;

A la quantité de l'acide acétique (réduite pour le vide), en grammes;

Aq la quantité d'eau (réduite pour le vide) dans le calorimètre;

w la valeur en eau de la dissolution résultante;

w′ la valeur en eau du calorimètre, de l'agitateur, du thermomètre, etc.;

W la valeur en eau totale;

Q la quantité de chaleur, en calories, développée par la dissolution d'un gramme d'acide acétique.

Par une interpolation nous trouvons, pour l'acide liquide, à la température de solidification de l'acide acétique,

$$Q = + 5.578 \text{ cal.}$$

Par une extrapolation nous trouvons de même pour l'acide solide

$$Q = - 40.838 \text{ cal.}$$

La différence nous donne pour la chaleur de fusion

$$r = 46.416 \text{ cal.}$$

Une expérience de contrôle avec $KAzO_3$ nous donna pour la chaleur de dissolution à 18.25 C°

$$KAzO_3,\ 200\ aq = 82.26 \text{ cal.}$$ [1]).

En calculant avec les données pour $\sigma - \tau$ et pour r le quotient $\frac{\sigma - \tau}{r}$ nous avons:

$$\frac{\sigma - \tau}{r} = 0.0034374$$

en accord complet avec le résultat directement trouvé à l'aide du calorimètre à acide acétique

$$\frac{\sigma - \tau}{r} = 0.0034425.$$

1) En admettant selon M. Thomsen la chaleur spécifique de $KAzO_3 . 200\ aq = 0.966$.

Digitized by Google

Pour le calcul de $\frac{dT}{dp}$ nous donnons la préférence à la valeur directement trouvée pour $\frac{\sigma - \tau}{r}$.

d). *Comparaison de la valeur de* $\frac{dT}{dp}$ *trouvée directement à l'aide du manocryomètre, avec le calcul.*

Nous avons trouvé le point de fusion de l'acide acétique, sous une pression de 794.5 m.M., égale à 16.5976 C°.

En faisant usage de la valeur trouvée pour $\frac{dT}{dp}$ on calcule pour le point de fusion, sous pression normale (760 m.M.):

16.5965 C°.

En substituant les constantes trouvées dans la formule Clapeyron-Thomson, nous calculons:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{289.6415}{425.5} \times 0.0000034425 \times 10333 = 0.02421 \text{ C°},$$

valeur qui ne diffère que de 0.57 pour 100 de la valeur trouvée directement:

$$\frac{dT}{dp} = 0.02435 \text{ C°}.$$

RÉSUMÉ.

Les recherches décrites dans ce mémoire ont été le moyen de contrôler expérimentalement la formule de Clapeyron-Thomson.

Désirant atteindre le plus haut degré de précision possible, j'ai fait une étude approfondie de tous les instruments, employés pour ce but, afin de pouvoir éliminer leurs fautes.

Les températures ont été déterminées à l'aide d'un ther-

Digitized by Google

momètre-étalon de M. Tonnelot dont l'étude complète a été faite au „Bureau International des Poids et Mesures"; en outre par deux thermomètres auxiliaires du même constructeur, comparés par moi à l'étalon.

Une idée heureuse nous suggéra un nouvel appareil pour la détermination de l'influence d'un changement de pression sur le point de fusion. Nous croyons pouvoir conclure, à cause des résultats obtenus, que cet appareil, auquel nous avons donné le nom de Manocryomètre, nous a mis en état de déterminer plus exactement $\frac{dT}{dp}$, que ce n'était le cas autrefois.

En nous écartant des méthodes usuelles, nous avons déterminé le quotient $\frac{\sigma - \tau}{r}$ comme tel, et bien à l'aide d'un appareil, auquel on appliquera le mieux le nom de Calorimètre à acide acétique, en vertu de son analogie avec le calorimètre à glace de M. Bunsen. L'utilité de cet instrument a été contrôlée par les déterminations séparées des constantes $\sigma - \tau$ et r.

Le corps employé pour ces recherches c'est l'acide acétique, corps qui nous permet de déterminer $\frac{dT}{dp}$ dans des circonstances très avantageuses.

Enfin nous remarquons, qu'on ne peut douter de la pureté de l'acide acétique, à cause de la méthode d'épuration suivie.

Les constantes de ce corps, déterminées dans le cours de ces recherches, sont les suivantes:

Point de fusion: à pression normale (760 m.M.):
16.6713 C° (Therm. en verre dur)
ou 16.5965 C° (Therm. à hydrogène).

Densité de l'acide acétique à son point de fusion, en unités de la densité de l'eau à la même température:
1.05430.

Digitized by Google

En admettant 1.001096 pour le volume spécifique de l'eau à cette température, nous avons le

Poids spécifique de l'acide acétique liquide, à son point de fusion:

1.05315.

Par suite le

Volume spécifique . . . . . = 0.94953.

Changement de volume par la fusion de 1 K.G. en M^3, ou $\sigma - \tau$ . . . . . = 0.00015955.

De là suit le

Volume spécifique de l'acide solide à son point de fusion . . . . . = 0.78998;

ou le

Poids spécifique de l'acide solide à son point de fusion . . . . . = 1.26585.

Chaleur de fusion, au point de fusion = 46.416 Cal.

$\frac{\sigma - \tau}{r}$, calculé . . . . . = 0.0000034374.

$\frac{\sigma - \tau}{r}$, déterminé directement à l'aide du calorimètre à acide acétique = 0.0000034425.

$\frac{dT}{dp}$, calculé . . . . . = 0.02421 C°.

$\frac{dT}{dp}$, observé à l'aide du manocryomètre = 0.02435 C°.

La différence entre ces deux dernières grandeurs est assez petite, pour qu'on puisse en conclure à la vérité de la formule Clapeyron-Thomson.

Laboratoire de M. E. Mulder *à Utrecht.*

Digitized by Google

Fig. I.

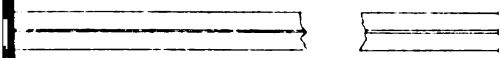
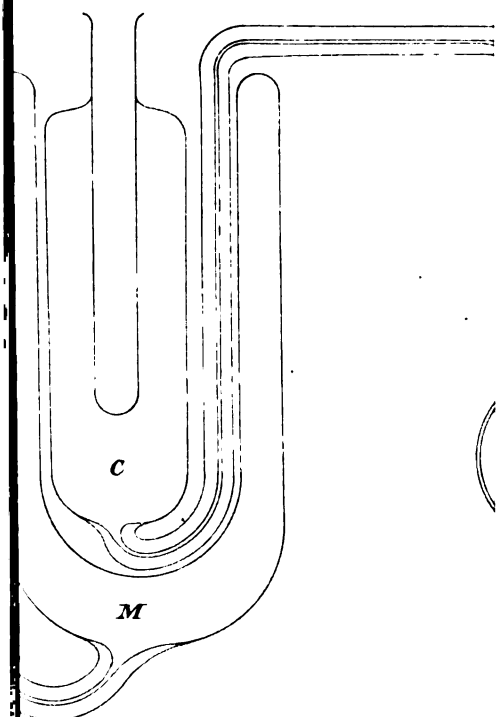


Fig II.



Digitized by Google

Digitized by Google

Sur la fermentation butylalcoolique et le ferment butylique,

PAR M. M. W. BEIJERINCK [1]).

L'alcool butylique normal semble être une matière assez répandue parmi les produits de la vie microbéenne. Je l'ai rencontré particulièrement dans la fermentation butyrique du sucre et dans une fermentation nouvelle que je veux appeler butylique, mais aussi comme produit accessoire de l'assimilation de deux autres microbes rencontrés dans le terreau de jardin. Ce que l'on a appelé jusqu'ici fermentation butylique, d'après l'exemple de M. A. FITZ [2]), n'est que la fermentation butyrique du sucre. Le ferment de celle-ci ressemble beaucoup à celui de la fermentation butylique. Tous deux peuvent se rapporter à un nouveau genre que je veux appeler Granulobacter, à cause de la richesse en granulose de ces espèces qui, par l'iode, se colorent partiellement en bleu. Ce n'est pas ici la place pour décrire ce nouveau genre et les quatre espèces principales que j'en ai étudiées; pour la description on peut consulter l'original. Ici je ne veux que donner un résumé de la biologie chimique du Granulobacter butylicum, le vrai fer-

---

1) Ueber die Butylalkoholgaehrung und das Butylferment, von M. W. BEIJERINCK. Verhandelingen der Kon. Akademie van Wetenschappen te Amsterdam. (2e Sectie). Deel I, n°. 10 (1893).

2) Ber. d. d. Chem. Gesellschaft. Bd. 15, p. 867. 1882.

Digitized by Google

ment de la fermentation butylique. Seulement je veux observer, que parmi ces espèces il y a encore une autre, plus amplement connue au point de vue chimique, nommément le ferment butyrique du lactate de chaux [1]) et qui peut être appelé Granulobacter lactobutyricum.

Le Granulobacter butylicum se trouve en compagnie du ferment de M. Fitz, le G. saccharobutyricum, sur la surface des grains de blé, d'où il entre dans la farine. Cependant j'ai trouvé un petit nombre d'espèces de grains où le G. butylicum se trouve ordinairement seul; ce sont surtout le Hordeum distichon nudum et le Hordeum vulgare himalyense, tous deux des grains d'orge sans glumelles. Le ferment butyrique du sucre étant très commun dans la terre des jardins, d'où il est sans doute apporté par le vent, sous forme de poussière séche, sur la surface des épis de blé, il est probable que l'habitat originel du ferment butylique est aussi le sol, mais je n'ai pas réussi à en démontrer directement la présence. Pour l'étude de la fermentation butylique les grains mentionnés ci-dessus sont particulièrement recommandables, mais il faut observer qu'on obtient seulement de bons résultats avec des grains récoltés pendant l'été de l'année même où l'on fait les expériences. Plus tard il arrive bien souvent, qu'avec le même matériel on ne provoque que la fermentation butyrique. Il s'en suit que la meilleure manière de procéder est de cultiver les plantes dans son propre jardin pour être certain de n'avoir que des graines de l'année même des expériences, car je dois répéter qu'on n'est sur de bons résultats qu'avec de jeunes semences, et l'orge nue, étant une graine peu vulgaire, il est certainement assez rare de la rencontrer, dans le commerce, à l'état frais.

Je veux dans ce qui suit résumer mes observations sur la fermentation elle-même, sur la forme des bactéries qui s'y trouvent et le rapport de ces formes avec l'oxygène

1) Pasteur, Études sur la bière, p. 282. 1876.

Digitized by Google

libre, sur l'amylase secrété par notre ferment, sur sa composition chimique et sur son contenu en granulose, sur sa fonction réductrice, sur les différentes formes de l'anaërobiose, enfin sur la signification de la fonction-ferment en général.

Pour faire naître une première fermentation butylique brute, on procède comme suit: On prend environ 20 grammes de grains qu'on moud sans précautions extraordinaires. On jette la farine ainsi obtenue par petites portions dans environ 100 cM^3 d'eau bouillante contenue dans un récipient, chauffé sur un bain de sable, et cela de telle manière qu'on soit sûr que la quantité totale de la farine n'a pas subi l'ébullition, c'est-à-dire, qu'une très petite portion de toute la quantité n'a pas subi de température plus élevée que 95° C. Cette précaution est bien nécessaire, vu que les spores du ferment butylique meurent entre 95° et 100° C., à 100° C. sûrement après quelques secondes. Il va sans dire que beaucoup de spores sont détruites dans le procédé, ce qui ne fait rien, pourvu qu'un petit nombre survive. La chaleur détruit la plupart des autres organismes qui se trouvent dans la farine, notamment les ferments lactiques qui sont funestes à la fermentation butylique, mais qui meurent à environ 70° C. Si l'on a pris la quantité convenable d'eau et de farine, on obtient une masse de consistence pâteuse. Dans cette masse, gardée dans une étuve chauffée à 35° C., la fermentation se déclare spontanément, après environ 48 heures, par le développement de gaz, par la liquéfaction de l'empois de la farine, et enfin par l'odeur particulière et agréable de l'alcool butylique. Outre le ferment butylique on trouve dans cette fermentation brute encore quelques autres bactéries dont les spores ont survécu à l'ébullition, surtout les formes connues sous le nom de Bacillus subtilis. Mais le nombre de ces espèces n'est pas grand, et leur végétation ne donne pas naissance à des sécrétions nuisibles au ferment butylique qui est une anaërobie, vivant dans la profondeur du vaisseau contenant la farine. En regard de cette inocuité des bactéries étrangères

Digitized by Google

pour notre ferment, il y a pourtant une exception pour le ferment butyrique, également une anaërobie, tout comme le ferment butylique. Quand cette espèce se trouve en nombre considérable sur les grains employés, ce qui est presque toujours le cas quand on fait usage de farine préparée de grains ordinaires, comme l'orge, le seigle ou le froment, ce ferment peut envahir la masse totale, en faisant complètement disparaître le ferment butylique et engendrant une fermentation butyrique.

La fermentation butylique brute, préparée comme il a été dit, est le point de départ pour la fermentation principale et pure dans le moût stérilisé. Cette opération nécessite l'usage de ballons qu'on peut remplir et infecter sans admission d'air, et d'où l'on peut recueillir le gaz sans difficulté. Les détails de cette opération, d'ailleurs très simple, peuvent être passés ici sous silence.

Le liquide à fermenter est le moût ordinaire des fabriques de levure pressée à 10° de Balling et presque neutre, ayant une acidité qui ne dépasse pas 0.5 cM^3 d'alcali normal sur 100 cM^3 de moût. Les moûts des brasseries, bien entendu ceux sans houblon, s'adaptent aussi à la fermentation butylique. Après que l'oxygène dissous est chassé par l'ébullition, l'infection s'opère à l'abri de l'air avec un peu de moût brut, décrit plus haut, en pleine fermentation, ou bien plus vieilli et après la sporulation du ferment. Il est bon de chauffer la matière qu'on emploie à 70° ou 80° C., quand les spores du ferment sont assez abondantes. On détruit par là les germes étrangers qui pourraient s'introduire du dehors. Cependant ce chauffage n'est pas nécessaire, quand on a pris soin de bien stériliser les outils ainsi que les mains. On peut infecter de même avec des colonies du ferment en cultures pures sur gélatine, ainsi qu'avec des bactéries séchées et préparées de la manière décrite plus bas. La fermentation principale se fait à 35° C., et dure environ 60 heures. Après ce temps un dégagement de gaz beaucoup plus lent s'achève encore pendant deux ou trois semaines.

Digitized by Google

L'alcool butylique se forme pendant la phase principale de la fermentation. Cette phase se caractérise en outre par une production profuse du zoogloëa du ferment butylique qui rend tout le contenu du ballon sémifluide et tellement muqueux, que le gaz développé ne peut échapper seul, mais se dégage par le col du ballon sous forme de mousse donse et visqueuse.

La masse de liquide qui quitte ainsi le ballon est très considérable, et peut atteindre jusqu'à la moitié de toute la quantité, et si l'on veut connaître le rendement de la fermentation en alcool butylique et la production en substance bactérielle on ne saurait négliger la masse échappée par le col du ballon.

La détermination quantitative de l'alcool est des plus simples. Après distillation du contenu du ballon et de l'eau du récipient des gaz, on sépare l'eau du destillat par le chlorure de calcium en soumettant l'alcool à une nouvelle destillation. On peut recueillir ainsi 1 à 2$^0/_0$ de la farine, employée pour faire le moût, en alcool butylique normal avec un point d'ébullition de 117° C.

Ce rendement est assez considérable et, si l'industrie avait besoin d'alcool butylique, la méthode de préparation décrite serait sans doute applicable quant à ce qui concerne les frais. Les autres produits de la fermentation sont l'acide carbonique et l'hydrogène; les acides organiques volatils manquent totalement. C'est par cette absence totale que le Granulobacter butylicum se distingue du ferment butyrique du sucre qui produit de l'alcool butylique tout comme le ferment butylique, mais en moindre quantité, et en outre de l'acide butyrique normal.

Quand une fermentation butylique est en pleine activité, on peut en précipiter totalement le zoogloëa au moyen d'alcool éthylique, ce qui a lieu quand la teneur en alcool atteint environ 70$^0/_0$. Les bactéries se contractent alors en une masse consistante très remarquable qui rappelle la fibrine du sang, et qui se laisse complètement rassembler au moyen d'une

Digitized by Google

tige de verre [1]). En pressant ensuite la substance entre deux plaques de verre, on en éloigne presque entièrement le liquide mère et, après l'avoir séchée, on obtient un corps brun très fragile que l'on pulvérise avec facilité. La poudre, vue sous le microscope, offre une magnifique image du ferment butylique; elle se colore en bleu foncé par l'iode. Les spores s'y trouvent encore vivantes, et c'est ce qui fait qu'on peut se servir de cette substance pour provoquer de nouvelles fermentations.

La masse séchée à l'air contient encore environ 15% d'eau. Après la dessiccation à 110° C. on y trouve environ 4% d'azote, ce qui correspond à 25% de matière albuminoïde. Les meilleures variétés de levure pressée dans le commerce en contiennent le double. J'ai recueilli d'un litre de moût de 11 degrés de Balling environ 30 Grammes de bactéries fraiches, correspondant à environ 7 Grammes de substance séchée à l'air. Ce nombre est remarquable en ce que la même quantité de moût peut rendre tout à fait la même récolte en levure de bière, cependant seulement quand on applique une aëration profuse.

A l'état sec les spores conservent leur vitalité pendant des années; j'ai obtenu de bonnes fermentations en 1892 avec des préparations de l'année 1887. Pour démontrer la présence ou l'absence de la vitalité dans les matériaux conservés, on procède ainsi. On prépare une pâte assez consistante de farine de seigle dans un verre d'eau, tout de la même manière comme si l'on voulait obtenir une fermentation butylique ou butyrique brute, avec cette seule et importante différence, qu'on fait bouillir la matière assez longtemps pour être certain que le tout soit complètement stérilisé et puisse être conservé sans la moindre altération aussi longtemps qu'on voudra. Dans la profondeur de cette

1) Avec le ferment butyrique je n'ai jamais réussi à effectuer la même précipitation; avec l'alcool éthylique on obtient dans les moûts fermentés butyriquement seulement des petits flocons muqueux distribués diffusément dans le liquide et très difficiles à rassembler.

Digitized by Google

masse encore chaude et complètement exempte d'air, on introduit au moyen d'une cuiller ou d'une spatule un peu de la matière dont on veut connaître la vitalité, et on l'expose à la température de 35° C. dans l'étuve. Si la vitalité existe encore, on observe après 12 ou 24 heures la formation de bulles de gaz, la masse se liquéfie de plus en plus, et change enfin en une fermentation butylique ordinaire.

Aussi bien les bactéries conservées que les zoogloëas fraîches et les colonies sur la gélatine de moût contiennent beaucoup d'amylase. La méthode la plus simple pour s'en convaincre est la suivante [1]). Au fond d'une boîte de verre on verse une mince couche de gélatine de 10 %, bouillie avec un peu d'amidon de pommes de terre. On dépose sur cette plaque, après la solidification, un peu de la substance dans laquelle on veut démontrer la présence de l'amylase, soit un peu de ferment butylique pulvérisé, soit une goutte d'une pleine fermentation. Après un ou deux jours l'amylase s'est diffusé dans un champ circulaire avec une rapidité correspondant à celle du peptone ou de la dextrine. Quand on verse alors une solution d'iode sur la surface de la plaque, on obtient un champ incolore correspondant à l'amylase sur le fond bleu de l'empois inaltéré. Si l'on opère dans une solution en eau d'amidon soluble, il est facile de démontrer qu'il ne se forme sous l'influence de l'amylase butylique point de glucose, mais seulement de la maltose et de la dextrine.

L'existence de la diastase, comme produit du ferment butylique, se révèle aussi à l'occasion de l'expérience, décrite plus haut, pour démontrer la vitalité ou la mort des bactéries conservées sèches. Car si l'on introduit la poudre du ferment dans n'importe quelle substance fermentescible, contenant de l'empois, à une température d'environ 60° C., il se montre tout-à-coup une liquéfaction rapide, parfaitement semblable à celle qui est causée par le malt d'orge. Aussi sous

1) Comparez ce Recueil T. 9, pag. 1, 1890.

Digitized by Google

d'autres aspects l'amylase butylique ressemble à celle du malt, particulièrement en ce qui concerne la température optimale du fonctionnement qui est pour toutes deux environ 60° à 65° C., et en ce qui concerne l'augmentation de leur activité par une très faible acidité, tandis que les amylases de la salive et du pancréas sont, au contraire, activées par une légère alcalinité du médium saccharifiant.

Parallèlement à la sécrétion de l'amylase à la surface des bactéries individuelles pendant la fermentation butylique, il se dépose à l'intérieur de leurs corps une quantité variable de granulose qui se colore en bleu par l'iode, ce qui montre l'indépendance et la parfaite séparation, dans les dimensions d'une seule bactérie vivante des organes sécrétoires des substances susdites. La présence de la granulose est un indice caractéristique pour l'anaërobiose du ferment. Elle ne se trouve que dans les clostridies du ferment, c'est-à-dire dans les individus qui se sont gonflés et qui ont pris la forme d'un fuseau, ce qui a principalement lieu dans les fortes fermentations et seulement quand l'oxygène est parfaitement absent [1]).

Il n'est pas facile d'extraire la granulose des bactéries; on peut pourtant obtenir un peu de cette substance en faisant bouillir les zoogloëas avec de l'eau, et en précipitant le liquide filtré avec de l'alcool. On procède mieux encore par la réaction de l'acide chlorhydrique concentré au froid, suivi par un lavage et une neutralisation avec le carbonate de soude. Après cette opération on peut extraire avec facilité par l'eau bouillante la granulose, rendue plus soluble par l'influence de l'acide chlorhydrique. La granulose obtenue semble parfaitement identique à celle de l'amidon de pommes de terre. Par l'amylase butylique, ainsi que par la diastase du malt elle est transformée en maltose, par la maltase de l'orge non germée en érythro-dextrine et en maltose. La maltose obtenue de ces différentes manières peut fermenter avec la levure de bière.

1) Confrontez pourtant pag. 152 ci dessous.

Digitized by Google

Dans l'intérieur des bactéries butyliques, vieillies dans les fermentations finies, la granulose disparaît totalement à la fin, sans doute sous l'influence de l'amylase butylique qui pénètre les corps des bacteries mortes et transforme la granulose en sucre. L'exactitude de cette observation semble prouvée par le fait, que l'énumération des bactéries, d'après la méthode ordinaire avec l'haematomètre et d'après la méthode en gélatine, a démontré que les spores seulement conservent leur vitalité dans les moûts fermentés après trois mois et plus, tandis que les bactéries elles-mêmes meurent déjà plus tôt. Pourtant après une année je trouvai que les spores aussi étaient mortes. On voit que ces dernières sont bien mieux conservées sèches, quand on se rappelle, qu'il m'a été possible de provoquer la fermentation butylique en 1892 avec un zoogloëa, précipité et séché en 1887.

Un des caractères les plus remarquables de notre ferment, c'est sa relation avec l'oxygène libre. La fermentation ainsi que la propagation du ferment dans le moût de fermentation sont seulement possibles, si l'oxygène libre manque absolument, ou bien si la pression de ce gaz est réduite à un minimum extrêmement petit. Avec ces deux cas différents on trouve deux formes du ferment en correspondance intime, formes qui se reconnaissent au premier abord, et qui sont si différentes l'une de l'autre, que l'on pourrait les prendre pour deux espèces indépendantes.

J'ai nommé ces deux formes „la forme à oxygène" et „la forme clostridium". M. Trécul, le premier auteur qui semble avoir observé le Granulobacter et qui l'a décrit sous le nom d'Amylobacter, a déjà observé qu'il y a une grande différence entre les formes, ce qui lui donne l'occasion de distinguer une forme bacillaire qu'il nomme Amylobacter propre, une forme à têtard, Urocephalum, et une forme en fuseau, Clostridium[1]). Ce fut

1) Comptes rendus T. 61. p. 156. 436, 1865; T. 64, p. 513; 1867.

Digitized by Google

M. Nylander qui déclara que ces trois formes appartiennent à une seule espèce [1]), mais l'influence directe de l'oxygène sur l'origine de ces trois formes est restée inconnue jusqu'ici. Cette influence est pourtant très marquante et facile à observer. Pour l'exprimer en peu de mots on peut dire, que le ferment répond à l'absence absolue de l'oxygène avec sa forme en fuseau ou clostridium, et à l'oxygène d'une pression extrêmement petite avec la forme bacillaire. Si l'oxygène obtient une pression plus haute que ce minimum supportable, tout développement est entièrement entravé.

La forme à oxygène est une bacille assez mince et pas facile à distinguer du Bacillus subtilis, la différence microscopique étant seulement une légère granulation et la présence d'articules très courtes, alternant avec des articules longues, caractères qui manquent tous deux chez le Bacillus subtilis. La forme à oxygène est très mobile et ne se colore pas en bleu par l'iode, mais comme la plupart des autres bactéries en jaune brun. J'ai observé cette forme aussi bien dans les colonies sur gélatine de moût que dans les fermentations brutes et pures. Quand la quantité de l'oxygène est relativement abondante, bien qu'en mesure absolue encore très minime, la mobilité se perd tout à fait, les bactéries croissent alors très lentement et deviennent plus ou moins filiformes. Enfin, si la pression de l'oxygène dépasse la limite maximum, toute multiplication et fermentation cessent comme il a été dit auparavant.

La fermentation butylique commence toujours par un stade où la forme à oxygène a la supériorité. Ce commencement se caractérise par un développement très abondant de gaz dont la composition moyenne peut s'exprimer par $CO^2 + 4\,H^2$. Avec la disparition des dernières traces de l'oxygène et l'apparition correspondante de la forme Clostridium, le développement de l'hydrogène diminue, celui de

1) Bulletin de la Société botanique de France T. 12, p. 395; 1865.

Digitized by Google

l'acide carbonique croît jusqu'à la fin de la fermentation où l'analyse des gaz donne les quantités relatives $5\ CO^2 + H^2$. Il me semble, que ces nombres prouvent l'inadmissibilité d'une seule formule pour le procès de la fermentation, et que dans le chimisme de cette transformation du moût original la substance albuminoïde des bactéries elles-mêmes joue un rôle important.

La phase principale de la fermentation est caractérisée par l'abondance de la forme Clostridium du ferment dont la présence est l'indication de l'absence totale de l'oxygène libre. Les clostridies renferment pour la plupart une spore qui se trouve plus ou moins à l'extrémité, dans un espace bien circonscrit de l'intérieur qui forme une cavité ellipsoïdale entourant la spore dont la forme est ellipsoïdale aussi. Ce sont ces spores qui peuvent être chauffées pendant quelques secondes à 100° C. sans perdre leur vitalité, et dont la présence détermine la résistance du ferment à l'eau bouillante. C'est aussi pendant cette phase principale de la fermentation que la granulose s'accumule dans les clostridies et que la sécrétion de l'amylase est la plus active. Il s'en suit que tous ces processus physiologiques doivent être complètement indépendants de l'influence de l'oxygène libre.

Pourtant il serait erroné d'admettre que seulement l'oxygène en combinaison chimique ordinaire prend part aux fonctions vitales de notre ferment anaërobe. Une étude approfondie de la biologie de ce ferment montre au contraire, qu'il doit exister une relation toute particulière entre l'anaërobiose et l'oxygène. Cette relation exprimée en termes généraux est celle-ci : l'anaërobiose obligatoire et l'anaërobiose facultative dépendent de la présence de corps nutritifs facilement réductibles. Si ces corps manquent, la vie est impossible, ou possible seulement quand la nutrition est du reste très favorable et en présence de l'oxygène libre sous une petite pression. Cette dernière circonstance me semble particulièrement intéressante au point de vue physiologique, parce qu'elle montre que l'anaërobiose n'est pas un carac-

Digitized by Google

tère absolu, mais qu'il est relatif à la nature de corps nutritifs particuliers dont la présence dans la nature est souvent problématique. Les cultures aërobies du ferment butylique s'obtiennent le mieux à une basse température, c'est-à-dire à 10° ou 15° C., dans des solutions de glucose ou d'amidon, dans de l'eau de conduite additionnée de 0.05°/₀ de biphosphate de potasse et de 1°/₀ de peptone. La croissance y est très lente, mais on y trouve à la fin de petites clostridies avec spores et avec leur réserve en granulose, comme aussi un peu d'alcool butylique normal et point d'acide butyrique.

La troisième forme de l'anaërobiose, appelé par l'auteur l'anaërobiose temporaire, et qui se trouve par exemple dans les levures alcooliques ordinaires, ressemble bien plus à l'aërobiose, parce qu'elle exige après un petit nombre de multiplications cellulaires (vingt à trente dans la levure de bière) le renouvellement de l'oxygène libre, et il n'est pas douteux qu'elle dépende seulement d'une réserve de cet élément, accumulée dans le protoplasme de la cellule.

Cette dernière circonstance rend compte, jusqu'à un certain degré, pourquoi la fonction réductrice qui ne manque chez aucune espèce obligatoirement ou facultativement anaërobie, fait parfaitement défaut chez les levures alcooliques. Pour montrer la présence de la fonction réductrice dans le ferment butylique, on peut ajouter au moût, avant la fermentation et avant la stérilisation, du tournesol ou du sulfindigotate de sodium qui donnent naissance, par la réduction, à des chromogènes incolores dans le premier, colorées en jaune dans le second cas, et se colorant de nouveau à l'accès de l'air. Aussi toutes les autres espèces de microbes facultativement ou obligatoirement anaërobies se prêtent à cette expérience.

De ce qui précède nous voyons, qu'il n'y a pas de relation nécessaire entre les fonctions ferment et réductrice, tandis qu'une dépendance nécessaire existe certainement d'un côté entre le pouvoir ferment avec l'anaërobiose, d'un autre

Digitized by Google

côté entre l'anaërobiose facultative et obligatoire avec la fonction réductrice.

Jusqu'ici la signification biologique des fermentations n'avait pas encore été élucidée. Pourtant, si l'on considère la production de gaz libre comme le caractère principal des fermentations proprement dites, et l'oxygène libre comme un élément nécessaire pour la continuité de la vie même chez les anaërobies de toutes les trois classes, il semble que le but des fermentations n'est pas obscur et peut être exposé ainsi. Les fermentations se rencontrant presque exclusivement dans des localités où l'oxygène libre manque plus au moins complètement, et l'on observe invariablement que les gaz, engendrés par la fermentation, forment des bulles visqueuses dont les parois consistent dans les ferments eux mêmes, et que ces bulles ascendants dans les masses en fermentation échappent dans l'athmosphère en exposant les microbes à l'influence de l'air. C'est ce qui semble être précisément le but à atteindre : la signification biologique de la production de gaz, c'est à dire de la fermentation elle même, est de transporter mécaniquement les microbes originateurs vers les surfaces libres où l'oxygène trouve accès. On comprend d'après cette hypothèse, pourquoi l'hydrogène dont la production et l'élimination signalent une grande dépense en énergie, est pourtant un produit de fermentation presque aussi commun que l'acide carbonique, car la légèreté de ce corps l'adapte tout spécialement au mouvement des bulles et de la mousse.

Digitized by Google

154

Une expérience de cours,

PAR M. L. E. O. DE VISSER.

La démonstration de l'influence exercée sur le point de fusion par un changement de pression ne se fait presque jamais dans un cours de physique ou de chimie. Il faut attribuer ce fait à la disposition assez compliquée des appareils dont on a besoin pour ce but.

Dans le cours des recherches, décrites dans mon mémoire intitulé: „Expériences avec le Manocryomètre" [1]), je pus me convaincre, qu'on peut très bien démontrer cette influence, du moins qualitativement, à l'aide d'une disposition fort simple.

On se procure un tube étroit à parois très-fortes (p. e. le rayon du tube = 1 m.m.; l'épaisseur des parois = 6 m.m.). On soude à la lampe l'une des extrémités, et on étire l'autre en ayant soin de laisser les parois aussi fortes que possible, le tout ne dépassant pas une longueur de 15 c.m..

L'expérience fut faite avec de l'acide acétique pur, corps qui se prête très bien à cette démonstration, en vertu de son point de fusion (environ 16.6 C°, température facile à

1) Ce Recueil, T. XII, p. 101.

Digitized by Google

obtenir), et du changement assez notable de cette constante par une variation de la pression:

$$(0.024353\ p + 0.00000936\ p^2)\ C^\circ$$

p indiquant le changement de pression en atmosphères.

Le tube est plongé entièrement dans de l'acide acétique pur, contenu dans une éprouvette, de façon que l'acide recouvre l'extrémité capillaire. On fait le vide et on rétablit ensuite la pression atmosphérique. Cette manipulation se répète quelques fois; on réussit de cette manière à faire sortir du tube la dernière trace d'air.

On retire le tube de l'éprouvette que l'on bouche de nouveau par un bouchon en caoutchouc, muni d'un trou, par lequel on fait entrer l'extrémité capillaire du tube dans l'acide acétique. On refroidit la partie non-étirée du tube en la recouvrant par de ouate imbibée d'éther. L'acide contenu dans le tube finira par se solidifier en diminuant considérablement de volume, ce qui entraîne une absorption ultérieure d'acide.

La plus grande partie rendue ainsi solide, on retire le tube du bouchon, tout en laissant intacte l'enveloppe de ouate. L'acide se contractera par un refroidissement prolongé, et l'air entrera dans la partie étirée du tube. C'est alors le moment de souder le tube capillaire à la lampe, ce qui se fait sans difficultés. Voilà l'appareil qui nous met en état de démontrer qualitativement le phénomène si important, prédit par la théorie de J. Thomson.

On suspend le tube à un fil et on le fait immerger dans de l'eau contenue dans un vase en verre en forme de gobelet, reposant sur un bain joseph qu'on chauffe graduellement. Un thermomètre, mis presqu'en contact avec le tube, indique la marche de la température.

Aussitôt que la température dépassera le point de fusion de l'acide acétique, celui-ci ne tardera pas à se fondre; il se trouvera sous une pression progressive à cause de l'augmentation en volume qui accompagne ce phénomène. Par là

Digitized by Google

le point de fusion de l'acide, resté encore solide, s'élèvera, et l'acide restera dans l'état solide à une température où, sous pression normale, il aurait été déjà fondu.

J'ai réussi une fois, en opérant ainsi, d'élever la température de fusion de l'acide acétique jusqu'à 40.5 C°.; à ce moment le tube ne put plus résister à la pression, éclata avec un petit coup sec, et fut réduit en une poudre de petits fragments de verre sans entraîner de dommage pour le thermomètre qui s'y trouvait de côté.

La pression à cette température se calcule à environ 1000 atmosphères.

Les tubes qui cèdent à une pression moins élevée ne montrent souvent qu'une fente le long du tube.

Laboratoire de M. E. MULDER *à Utrecht.*

Schiedam, Juillet 1893.

Digitized by Google

157

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Recherches réfractométriques,

PAR M. J. F. EIJKMAN.

Depuis quelques années j'ai étudié la possibilité de distinguer par la méthode optique des cas d'isomérie qui se présentent dans les corps avec double liaison de carbone, et qui peuvent être considérés tantôt comme kénomères, tantôt comme stéréomères. Dans la littérature on en trouve plusieurs, pour lesquels la nature kénomérique est adoptée par des chimistes éminents, en se basant sur des faits expérimentaux, tandis que d'autres semblent enclins à les enrégistrer parmi les stéréomères (voir MEYERHOFER, Stéréochimie). Ceci est le cas e. a. pour les dérivés allyliques et propényliques du benzène, les acides $\alpha.\ \beta$ et $\gamma.\ \delta$ hydrosorbiques, et les acides $\alpha.\beta$ et $\gamma.\ \delta$ hydropipéridiques,

Quant aux dérivés allyliques, comme l'apiol, le chavicol, l'eugénol, le safrol etc., et leurs isomères (l'isapiol, l'anéthol etc.), les travaux de M. M. TIEMANN, CLAMICIAN, WAGNER etc. ont beaucoup contribué à faire accepter les formules kénomériques:

$$X\,.\,CH_2\,.\,CH : CH_2 \text{ et } X\,.\,CH : CH\,.\,CH_3.$$

Digitized by Google

Les premiers donnent par oxydation avec le permanganate de potasse des quantités considérables de l'acide (homo) correspondant X . CH_2 . COOH, ce qui n'est pas le cas pour les isomères propényliques qui, au contraire, fournissent plus facilement les aldéhydes X . COH et les acides cétoniques X . CO . COOH correspondants.

Par oxydation moins énergique les premiers donnent un glycol qui diffère de celui dérivant de l'isomère propénylique, en ce qu'il est converti par une oxydation prolongée en un acide Y . CH_2 . COOH, contenant le groupe CH_2 intact.

Il ne me semble pas admissible que ces faits soient restés inconnus aux auteurs de l'ouvrage sus-dit, et si néanmoins ils s'expriment en faveur de la nature stéréomérique, on pourrait s'attendre à trouver une explication des faits mentionnés, assez plausible, en adoptant les formules stéréomériques:

$$\begin{array}{c} XCH \\ \| \\ CH_3CH \end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{c} HCX \\ \| \\ CH_3CH \end{array} .$$

Ces formules, il est vrai, laissent prévoir l'existence de deux glycols isomères (mélanges inactifs racémiques)

$$\begin{array}{c} X\ CHOH\ -+ \\ | \\ CH_3CHOH\ -+ \end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{c} -+ \\ \\ +- \end{array} ,$$

cependant la formation d'un acide homo X . CH_2 . COOH par oxydation continue reste peu probable, à moins d'admettre un déplacement des groupes α OH et β H dans l'un des deux cas, causé par la situation stéréomérique différente des substituants.

Or on pourrait se figurer, ce qui cependant au point de vue chimique semble peu justifiable, que le procès d'oxydation cause dès le début la suppression de la double liaison par l'addition des éléments de l'eau, et l'entrée d'un atome d'oxygène dans la position β trans, par rapport au groupe X, de sorte que de

Digitized by Google

$$\begin{array}{c} CH_3CH \\ \| \\ XCH \end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{c} HCCH_3 \\ \| \\ XCH \end{array}$$

résultent

$$\begin{array}{c} CH_3\ C(O)H(H) \\ | \\ XCH(OH) \end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{c} HC(OH)CH_2(O)H \\ | \\ XCH(H) \end{array}$$

On arrive alors aux mêmes produits, glycols, homoacides etc., qu'avec la notation kénomérique, et le procès d'oxydation perdrait par là toute valeur pour la question proposée.

Sans insister pour le moment sur de telles considérations, elles laissent pourtant la porte ouverte à deux interprétations bien distinctes, et il sera beaucoup de cas très difficile de résoudre le problème par voie chimique. Il serait donc d'une assez grande importance, que l'examen optique permît de se décider pour l'une des deux interprétations.

Or j'avais trouvé dans nombre d'isomères, considérés généralement comme kénomères, des différences considérables entre les constantes optiques, tandis qu'on n'en avait pas trouvé dans les éthers fumariques et mésaconiques et leurs isomères qui sont considérés ordinairement comme stéréomères. Il me semblait donc bien probable, que dans beaucoup de cas les constantes optiques pourraient servir de critérium entre les kénomères et les stéréomères.

L'examen optique de plusieurs isomères, appartenant aux acides gras non saturés, tels que les acides tiglique et angélique, oleïque et élaïdique, érucique et brassidique, ainsi que de l'acide cinnamique et de ses isomères (atropique, isocinnamique, homococaïque) et de même de quelques-uns de ses congénères : les acides méthylcinnamique, phénylcinnamique et benzalmalonique, prouvait qu'il peut donner des indications bien utiles, mais en même temps, qu'il doit être étendu sur un plus grand matériel que celui dont je dispose pour le moment, pour que l'on puisse en tirer des conclusions générales. D'ailleurs les résultats obtenus jusqu'ici prouvaient la nécessité d'étendre ces investigations dans

Digitized by Google

plusieurs autres directions, touchant de près les principes fondamentaux, sur lesquels repose l'application de la méthode réfractométrique.

C'est de l'équivalent de réfraction et de dispersion de l'homologie (CH_2), que traite la communication présente.

Le tableau suivant contient les résultats obtenus pour les acides gras non saturés [1]).

Dans la 1e colonne sont réunies les densités (eau de $4^0 = 1$, vac.), les températures et le volume moléculaire $V.M = \frac{PM}{d}$,

„ „ 2e les indices de réfraction pour la raie β du spectre de l'hydrogène, et les réfractions moléculaires calculées d'après les formules $(n - 1)\ V\ M$ et $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} V\ M$,

„ „ 3me les mêmes données pour la raie α,

„ „ 4me la dispersion $\beta - \alpha$ les dispersions moléculaires d'après les formules n et n^2,

„ „ 5me l'indice de réfraction et les réfractions moléculaires pour une raie d'onde infiniment grande (A), calculés de β et α d'après la formule de Cauchy à deux membres,

„ „ 6me la réfraction moléculaire calculée au moyen des constantes usitées pour les formules $(A - 1)\ V\ M$ et $\frac{A^2 - 1}{A^2 + 2}\ V\ M$.

1) L'acide acrylique fut obtenu par congélation fractionnée d'un échantillon assez pur du commerce, l'acide crotonique par distillation e vacuo de l'acide commercial. Pour les acides angélique et tiglique, je dois des échantillons purs à M. le Prof. Franchimont. L'acide $\beta.\gamma$ hydrosorbique fut obtenu par réduction de l'acide sorbique, tandis qu'un petit échantillon de l'acide $\alpha.\beta$ hydrosorbique me fut donné par M. le Prof. Fittig. Les acides $C_{11} - C_{18}$ furent obtenus par congélation fractionnée et distillation e vacuo des acides commerciaux, tandis que les acides érucique et brassidique sont des échantillons parfaitement purs que je dois à la bonté de M.M. les Prof. Liebermann et Stohmann.

Digitized by Google

Durol.

$C_{10}H_{14}$ (PM = 134). (1 : 2 : 4 : 5) $C_6H_2(CH_3)^4$.

0.8380	1.49369	1.47896	0.01473	1.46103	
81.3°	78.95	76.59	2.36	73.72	72.66
159.91	46.53	45.34	1.19	43.88	43.35

Pentaméthylbenzène.

$C_{11}H_{16}$ (PM = 148).

0.8472	1.49932	1.48484	0.01448	1.46722	
107.2°	87.23	84.70	2.53	81.62	80.10
174.69	51.32	50.05	1.27	48.60	47.82

p Diéthylbenzène.

$C_{10}H_{14}$ (PM = 134). $C_6H_4(C_2H_5)^2$ 1 : 4.

0.8645	1.50665	1.49224	0.01441	1.47470	
18.2°	78.53	76.30	2.23	73.58	72.66
155.00	46.09	44.99	1.10	43.62	43.35

Pentaéthylbenzène.

$C_{16}H_{26}$ (PM = 218).

0.8963	1.52700	1.51270	0.01430	1.49529	
20.3°	128.18	124.70	3.48	120.46	117.30
243.22	74.77	73.07	1.70	70.96	70.17
0.8336	1.48803	1.47476	0.01327	1.45861	
107.9°	127.63	124.16	3.47	119.94	117.30
261.27	75.36	75.61	1.75	71.44	70.17

Hexaéthylbenzène.

$C_{18}H_{30}$ (PM = 246).

0.8305	1.48686	1.47357	0.01329	1.45739	
130.4°	144.21	140.27	3.94	135.48	132.18
296.21	85.17	83.18	1.99	80.73	79.11

Propylbenzène.

C_9H_{12} (PM = 120). $C_6H_5 . C_3H_7$

0.8605	1.50154	1.48717	0.01437	1.46968	
21.4°	69.95	67.94	2.01	65.50	65.22
139.44	41.13	40.12	1.01	38.89	38.88
0.8032	1.46645	1.45321	0.01324	1.43709	
88.9°	69.69	67.71	1.98	65.30	65.22
149.40	41.41	40.40	1.01	39.15	38.88

Digitized by Google

En corrigeant les chiffres pour des températures élevées au moyen des dates obtenues avec le pentaéthylbenzène et le propylbenzène, nous obtenons par soustraction de la réfraction moléculaire du benzène (42.25):

	Correction.	(A − 1) VM. C_6H_6.	Différence.	A.	α.	β.
$C_6H_2(CH_3)^4$	$\frac{3}{1000}$	73.94 — 42.25	31.69 : 4 = CH_2 =	7.92	8.19	8.41
$C_6H(CH_3)^5$	$\frac{4}{1000}$	81.95 „	39.70 : 5 = „ =	7.94	8.20	8.41
$C_6H_4(C_2H_5)^2$	—	73.58 „	31.33 : 2 = C_2H_4 =	15.66	16.13	16.50
$C_6H(C_2H_5)^5$	—	120.46 „	78.21 : 5 = „ =	15.64	16.13	16.53
$C_6(C_2H_5)^6$	$\frac{5}{1000}$	136.15 „	93.90 : 6 = „ =	15.65	16.15	16.57
$C_6H_5(C_3H_7)$	—	65.50 „	23.25 = C_3H_7 =	23.25	23.89	24.42

Dans les deux dernières colonnes se trouvent les valeurs pour les raies α et β, calculées de la même manière des réfractions moléculaires correspondantes. On en déduit comme moyennes:

	β.	α.	A.	Valeur pour C_6H_5 – H.		
				β.	α.	A.
CH_2 =	8.41	8.19	7.93	46.05	44.49	42.59
	8.12	7.95	7.72			
C_2H_4 =	16.53	16.14	15.65	46.28	44.68	42.72
	7.89	7.75	7.60			
C_3H_6 =	24.42	23.89	23.25	46.28	44.68	42.73

d'où résulte, qu'en introduisant des groupes CH_2 entre l'hydrogène et le noyau benzénique, les valeurs initiales de l'homologie sont élevées, mais vont en décroissant, de sorte que la troisième atteint déjà la valeur normale. Elles se retrouvent inaltérées chez les homologues du phénol et de

Digitized by Google

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Densité Température Vol. moléculaire.	$\frac{N\beta}{(\beta-1)} \cdot \frac{\beta^2-1}{\beta^2+2} VM.$	$\frac{N\alpha}{(\alpha-1)} \cdot \frac{\alpha^2-1}{\alpha^2+2} VM.$	$\frac{N\beta - N\alpha}{(\beta-\alpha)} VM. \left(\frac{\beta^2-1}{\beta^2+2} - \frac{\alpha^2-1}{\alpha^2+2}\right) VM.$	$\frac{N_A}{(A-1)} VM. \frac{A^2-1}{A^2+2} VM.$	Réfraction moléculaire calculée d'après les constantes usitées.

Acide acrylique.

$C_3H_4O_2$ (PM = 72). $CH_2 : CH . COOH.$

1.0621	1.43313	1.42142	0.01171	1.40717	
16°	29.37	28.57	0.80	27.61	27.74
67.8	17.63	17.21	0.42	16.70	16.81

1. Acide méthacrylique (Brühl).

$C_4H_6O_2$ (PM = 86). $CH_2 : C(CH_3) . COOH.$

1.0153	1.43959	1.42815	0.01144	1.41400	
20°	37.23	36.27	0.96	35.07	35.18
84.7	22.30	21.80	0.50	21.16	21.28

2. Acide crotonique.

$CH_3 . C(H) : C(H) . COOH.$

0.9730	1.43822	1.42556	0.01266	1.41015	
72°	38.74	37.62	1.12	36.26	35.18
88.4	23.22	22.63	0.59	21.91	21.28

1. Acide angélique.

$C_5H_8O_2$ (PM = 100). $HC(CH_3) : C(CH_3) . COOH.$

0.9539	1.43937	1.42755	0.01182	1.41316	
76°	46.06	44.82	1.24	43.32	42.62
104.84	27.60	26.95	0.65	26.15	25.75

2. Acide tiglique.

$CH_3C(H) : C(CH_3) . COOH.$

0.9641	1.44536	1.43297	0.01239	1.41789	
76°	46.20	44.91	1.29	43.35	42.62
103.73	27.63	26.96	0.67	26.13	25.75

Digitized by Google

3. Acide allylacétique (Gladstone) [1]).

$CH_2 : CH . CH_2 . CH_2 . COOH.$

0.9903	1.4411	1.4312	0.0099	1.4192	
7.5°	44.54	43.54	1.00	42.33	42.62
100.98	26.67	26.15	0.52	25.51	25.75

1. Acide $\beta.\gamma$ hydrosorbique.

$C_6H_{10}O_2$ (PM = 114). $CH_3 . CH_2 . CH : CH . CH_2 . COOH.$

0.964	1.4459	1.4365	0.0094	1.4251	
23°	52.73	51.62	1.11	50.27	50.06
118.26	31.53	30.95	0.58	30.25	30.22

2. Acide $\alpha.\beta$ hydrosorbique [2]).

$CH_3 . CH_2 . CH_2 . CH : CH . COOH.$

0.972	1.4636	1.4506	0.0130	1.4335	
22.5°	54.37	52.85	1.52	50.84	50.06
117.28	32.34	31.56	0.78	30.51	30.22

Acide undécylénique.

$C_{11}H_{20}O_2$ (PM = 184).

0.9072	1.45524	1.44642	0.00882	1.43569	
24°	92.33	90.54	1.79	88.37	87.26
202.82	55.06	54.13	0.93	53.00	52.57
0.8653	1.43380	1.42521	0.00859	1.41475	
79.9°	92.25	90.42	1.83	88.20	87.26
212.66	55.35	54.40	0.96	53.23	52.57

1. Acide oleïque.

$C_{18}H_{34}O_2$ (PM = 282).

0.8998	1.47115	1.46214	0.00901	1.45117	
11.8°	147.66	144.84	2.82	141.39	139.34
313.40	87.63	86.19	1.44	84.41	83.86
0.8540	1.44606	1.43753	0.00853	1.42715	
78.4°	147.29	144.48	2.81	141.05	139.34
330.21	88.07	86.50	1.43	84.81	83.86

---

1) Calcudé de n_H et n_α (Journ. Chem. Soc. LIX et LX).

2) Parce que je n'avais que 0.150 gr. à ma disposition, l'acide fut examiné en solution de 70.1 % dans l'acide $\beta\gamma$ hydrosorbique. Les chiffres obtenus n'ont donc qu'une valeur approximative; je les cite seulement pour montrer la grande différence entre les dispersions des acides $\alpha\beta$ et $\beta\gamma$.

Digitized by Google

2. Acide elaïdique.

0.8505	1.44425	1.43583	0.00842	1.42558	
79.4°	147.30	144.51	2.79	141.11	139.34
331.57	88.11	86.67	1.44	84.88	83.86

1. Acide écrucique.

$C_{22}H_{12}O_2$ (PM = 338).

0.8602	1.45543	1.44704	0.0839	1.43683	
55.4°	178.95	175.66	3.29	171.64	169.10
392 93	106.70	105.00	1.70	102.91	101.74

2. Acide brassidique.

0.8585	1.45459	1.44615	0.00844	1.43588	
57.1	178.98	175.65	3.33	171.61	169.10
393.71	106.74	105.02	1.72	102.92	101.74

En comparant d'abord les valeurs de réfraction moléculaire trouvées et calculées, on observe une très bonne concordance chez les acides acrylique, méthacrylique, allylacétique et $\beta.\gamma$ hydrosorbique, tandis que chez les autres la valeur trouvée est sensiblement plus élevée, surtout pour les termes avancés de la série, où cet excès atteint et même surpasse la valeur de deux unités (valeur d'une double liaison d'après la formule (A — 1) V M) [1]). On serait enclin d'en tirer la conclusion erronée de la présence d'au moins deux liaisons doubles dans les acides oléïque, brassidique et leurs isomères. Afin de poursuivre les causes de ces diver-

---

1) Les valeurs trouvées et calculées d'après les deux formules (A—1) VM et $\frac{A^2-1}{A^2+2}$ VM donnent des différences qui, exprimées en tant pour cent, sont tout à fait analogues. Plusieurs substances exigeant un examen à température élevée, et la formule en A^2 ne se montrant pas aussi indépendante de la température que la première (en A), il sera principalement question dans ce traité de la formule (A — 1) V M. Les valeurs trouvées avec cette formule à une température de 80° sont sans exception plus basses $\left(\text{de } \frac{1-3}{1000}\right)$ que celles à la température ordinaire, et cette fraction semble augmenter avec le nombre des groupes CH_2. Le contraire a lieu avec la formule en A^2; aussi sans exception elle donne pour 80° des valeurs trop élevées $\left(\text{de } \frac{6-1}{1000}\right)$, et cette fraction semble plutôt diminuer avec le nombre des CH_2 croissant.

Digitized by Google

gences qui peut-être devaient être attribuées à la différente position de la double liaison (kénomérie), j'ai examiné de même plusieurs acides saturés de la série grasse.

Voici les résultats [1]):

Acide propionique.

$C_3H_6O_2$ (PM = 74).

0.9985	1.39419	1.38739	0.00680	1.37911	
14°	29.21	28.71	0.50	28.10	28.32
74.11	17.73	17.46	0.27	17.13	17.26
0.9292	1.36650	1.36023	0.00627	1.35260	
78.8°	29.19	28.69	0.50	28.08	28.32
79.64	17.86	17.59	0.27	17.25	17.26

1. Acide butyrique.

$C_4H_8O_2$ (PM = 88).

0.9599	1.40512	1.39811	0.00701	1.33958	
19.1	37.14	36.50	0.64	35.71	35.76
91.68	22.48	22.13	0.35	21.71	21.73
0.8983	1.37852	1.37205	0.00647	1.36417	
80.9°	37.08	36.44	0.64	35.67	35.76
97.96	22.62	22.27	0.35	21.85	21.73

2. Acide isobutyrique.

0.9487	1.39844	1.39166	0.00678	1.38341	
19.8°	36.96	36.33	0.63	35.57	35.76
92.76	22.41	22.07	0.34	21.66	21.73
0.8858	1.37171	1.36535	0.00636	1.35761	
80.1°	36.93	36.30	0.63	35.53	35.76
99.35	22.56	22.22	0.34	21.79	21.73

Acide heptylique.

$C_7H_{14}O_2$ (PM = 130).

0.9186	1.42937	1.42198	0.00739	1.41299	
17.2°	60.76	59.72	1.04	58.45	58.05
141.52	36.51	35.96	0.55	35.29	35.14
0.8669	1.40461	1.39770	0.00691	1.38929	
79.1°	60.68	59.64	1.04	58.38	58.05
149.96	36.72	36.17	0.55	35.49	35.14

1) Les acides $C_3 - C_9$ furent obtenus par distillation fractionnée des acides du commerce (Kahlbaum), les acides $C_{12} - C_{27}$ par congélation fractionnée ou par cristallisation fractionnée de l'éther de pétrole ou du benzène pur, et par distillation e vacuo.

Digitized by Google

Acide nonylique.

$C_9H_{18}O_2$ (PM = 158).

0.9100	1.44063	1.43302	0.00761	1.42376	
14.5°	76.51	75.19	1.32	73.58	72.93
173.63	45.82	45.13	0.69	44.28	44.08
0.8559	1.41323	1.40614	0.00709	1.39751	
83.5°	76.28	74.97	1 31	73.38	72.93
184.60	46.05	45.36	0.69	44.51	44.08

Acide laurique.

$C_{12}H_{24}O_2$ (PM = 200).

0.8495	1.42474	1.41749	0.00725	1.40867	
78.5°	100.00	98.29	1.71	96.21	95.28
235.43	60.17	59.27	0.90	58.03	57.49

Acide palmitique.

$C_{16}H_{32}O_2$ (PM = 256).

0.8465	1.43458	1.42719	0.00739	1.41820	
75.8°	131.43	129.19	2.24	126.48	125.04
302.42	78.85	77.68	1.17	76.25	75.37

Acide stéarique.

$C_{18}H_{36}O_2$ (PM = 284).

0.8428	1.43664	1.42924	0.00740	1.42023	
79.6°	147.14	144.64	2.50	141.61	139.92
336.97	88.22	86.92	1.30	85.32	84.31
0.8250	1.42663	1.41940	0.00723	1.41060	
105.8°	146.87	144.38	2.49	141.35	139.92
344.23	88.32	87.01	1.31	85.40	84.31

Acide cérotique.

$C_{27}H_{54}O_2$ (PM = 410).

0.8359	1.44400	1.43637	0.00763	1.42708	
79°	217.78	214.03	3.75	209.48	206.88
490.49	130.29	128.34	1.95	125.96	124.54

Ce tableau montré clairement que les mêmes proportions existent chez les acides saturés et les acides non saturés. L'excès dont il était question se montre p. e. pour l'acide stéarique exactement égal à celui des acides isologues non saturés, les acides oléïque et élaïdique.

Digitized by Google

	(A – 1) VM trouvé.	(A – 1) VM calculé.	Différence.
Acide stéarique (à c^a 80°)	141 61	139.92	1.69
„ oleïque „	141.05	139.34	1.71
„ élaïdique „	141.11	139.34	1.77

Il s'ensuit que cet excès chez les acides élevés de la série non saturée n'a aucun rapport avec la position de la double liaison.

Si, afin de mieux comparer, nous corrigeons pour la température ordinaire les valeurs obtenues pour des températures élevées nous trouvons, en acceptant les chiffres de M. Landolt (Tabl. d. Landolt et Börnstein) pour les acides formique et acétique :

	I.	II.	III.	IV.	V.
	(A – 1) VM. Trouvé.	Correction.	Corrigé.	Différence pour CH_2.	Valeur de H–COOH.
Acide formique . .	13.61	—	13.61		13.61
				7.08	
„ acétique . .	20.69	—	20.69		13.10
				7.41	
„ propionique.	28.10	—	28.10		12.92
				7.61	
„ n. butyrique	35.71	—	35.71		12.94
				$22.74 = 3 \times 7.58$	
„ heptylique .	58.45	—	58.45		12.92
				$15.13 = 2 \times 7.57$	
„ nonylique. .	73.58	—	73.58		12.87
				$22.82 = 3 \times 7.61$	
„ laurique. . .	96.21	$+ \frac{2}{1000}$	96.40		12.92
				$30.40 = 4 \times 7.60$	
„ palmitique .	126.48	$+ \frac{2.5}{1000}$	126.80		12.96
				$15.17 = 2 \times 7.59$	
„ stéarique . .	141.61	$+ \frac{2.5}{1000}$	141.97		12.96
				$68.25 = 9 \times 7.58$	
„ cérotique .	209.48	$+ \frac{3.5}{1000}$	210.22		12.91

Digitized by Google

D'après les chiffres réunis dans la colonne IV de ce tableau, la valeur de l'homologie (CH_2) se montre abaissée seulement entre les membres initiaux de la série (7.08 entre les acides acétique et formique, 7.41 entre les acides propionique et acétique), pour paraître assez constante pour les membres plus élevés.

En prenant la somme des différences entre les réfractions moléculaires des termes élevés et celle de l'acide propionique, nous trouvons pour

$$72 \times CH_2 = 546.47, \text{ d'où l'on déduit } CH_2 = 7.59.$$

En soustrayant la valeur de l'acide butyrique normal, le même calcul donne

$$65\ CH_2 = 493.16 \text{ ou } CH_2 = 7.587.$$

Les chiffres réunis dans la colonne V représentent les valeurs du groupe H — COOH, obtenues en soustrayant pour chaque CH_2 la valeur moyenne 7.589, celle-ci étant considérée provisoirement comme constante dans tous les membres de la série. Elles vont en décroissant seulement dans les deux premiers membres de la série, pour devenir constantes dans les termes avancés. En tant qu'on puisse considérer les équivalents de réfraction comme constants, il faut donc accepter pour CH_2 la valeur 7.589, pour H . COOH en moyenne 12.92, et attribuer les divergences des termes initiaux à une cause perturbatrice quelconque. Ces valeurs diffèrent cependant tellement de celles qui sont calculées d'après les constantes usitées $CH_2 = 7.44$ et H . COOH = 13.44, qu'il me semblait intéressant de les vérifier dans d'autres séries homologues.

Le tablau suivant donne les résultats obtenus pour quelques alcools primaires normaux [1]).

---

1) L'alcool éthylique fut obtenu par rectification de l'alcool absolu du commerce sur de la chaux vive et distillation dans une atmosphère sèche. Les nombres trouvés sont de 1 pour cent plus élevés que ceux de M. Landolt (Tabl. de Landolt et Börnstein), ce qui sans doute doit être attri-

Digitized by Google

Alcool éthylique.

C_2H_6O (PM = 46).

0.7963	1 36890	1.36287	0.00603	1.35553	
12.9°	21.31	20.96	0.35	20.54	20.17
57.77	13.03	12.84	0.19	12.61	12 54

Alcool heptylique.

$C_7H_{16}O$ (PM = 116).

0.8235	1.43079	1.42343	0.00736	1.41447	
16.5°	60.68	59.65	1.03	58.39	57.37
140.86	36.45	35.90	0.55	35.22	34.89

Alcool cétylique.

$C_{16}H_{34}O$ (PM = 242).

0.7984	1.43353	1.42614	0.00739	1.41714	
79.7°	131.41	129.17	2.24	126.44	124.33
303.11	78.86	77.69	1.17	76.25	75.12

Si nous appliquons la même correction de température pour l'alcool cétylique que pour l'acide isologue, l'acide palmitique, le calcul donne

Alcool cétylique — Alcool éthylique
$= 14\ CH_2 = 126.76 - 20.54 = 106.22,$

d'où l'on déduit $CH_2 = 7.587$, absolument le même chiffre que celui trouvé pour les acides.

En adoptant les réfractions moléculaires, calculées d'après les dates pour l'eau et l'alcool méthylique (Tabl. LANDOLT et BÖRNSTEIN), le tableau suivant montre ensuite une parfaite analogie avec ce qui a été trouvé pour les acides, concernant la variabilité de la valeur de l'homologie, en ce que

---

bué à une teneur en eau dans l'échantillon de M. LANDOLT, parce qu'il donne pour la densité le chiffre 0.800 à 20°, ce qui correspond à un alcool d'environ 95 pour cent. L'élévation de la densité et l'abaissement de l'indice de réfraction, causés par le contenu en eau, agissent dans le même sens, c'est à dire abaissent tous les deux la réfraction moléculaire de l'alcool.

L'alcool heptylique fut obtenu par distillation fractionnée de l'alcool heptylique du commerce (KAHLBAUM), tandis que l'alcool cétylique fut purifié par cristallisation réitérée dans de l'éther de pétrole et par distillation e vacuo.

Digitized by Google

seulement les membres initiaux de la série donnent une valeur différente et abaissée entre l'alcool méthylique et l'eau (7.1), tandis que pour les autres elle reste assez constante, ce qui revient au même, en considérant la valeur de l'homologie comme une constante dans tous les termes, que la réfraction de l'eau est constante dans tous les membres de la série et égale à 5.33 (col. IV), à l'exception du premier membre où elle est augmentée à 5.83.

	(A – 1) VM.	Différence pour CH_2.	Réfraction de H – OH.
Eau [1]	5.83		5.83
		7.1	
Alcool méthylique [1] .	12.93		5.34
		7.61	
„ éthylique. . . .	20.54		5.36
		$37.85 = 5 \times 7.57$	
„ heptylique . . .	58.39		5.27
		$68.37 = 9 \times 7.59$	
„ cétylique . . .	126.76		5.34

En outre il est très remarquable, que les valeurs réfractométriques moléculaires pour β, α et A de l'alcool cétylique sont absolument identiques avec celles de l'acide isologue, l'acide palmitique; l'alcool et l'acide heptylique ne montrent qu'une petite différence qui reste cependant entre les limites de l'erreur expérimentale, tandis que les constantes usitées exigent une différence de $H . COOH - H . CH_2 . OH = 13.44 - 12.73 = 0.71$. Cette différence n'existe en réalité qu'entre les termes initiaux des deux séries isologues, l'acide formique et l'alcool méthylique, et s'évanouit à peu près pour les membres voisins en C_2 et C_3. Nous avons vu que dans la série homologue, commençant avec l'eau, l'alcool méthylique montre déjà une réfraction normale 12.93, et c'est bien exactement le chiffre que nous avons trouvé pour

1) D'après les tabl. de MM. Landolt et Börnstein.

Digitized by Google

la valeur de H . COOH pour les membres élevés de la série des acides gras en partant de l'acide propionique.

Nous pouvons donc conclure que les réfractions et les dispersions moléculaires des groupes H . CH_2 . OH et H . COOH sont égales. et que ce n'est qu'à cause d'un moment perturbateur agissant sur les membres initiaux, qu'on y trouve une divergence.

Quant aux hydrocarbures saturés normaux $C_n H_{2n+2}$ je n'avais à mon grand regret aucun spécimen à ma disposition avec une teneur élevée en CH_2. Je me suis donc contenté pour le moment d'examiner un échantillon de paraffine commerciale, ayant un point de fusion situé à environ 70°, que je sousmis à des cristallisations réitérées dans de l'essence de pétrole. Pour ce corps j'adoptai la formule moyenne $C_{30}H_{62}$ [1]).

$C_{30}H_{62}$ (PM = 422). Paraffine.

0.7635	1.42996	1.42254	0.00742	1.41351	
105.4°	237.65	233.55	4.10	228.56	225.78
552.72	142.81	140.62	2.19	137.98	136.14

Si nous empruntons aux données obtenues pour l'acide stéarique à 105° la correction pour la température qui s'élève pour cet acide à $\frac{4.4}{1000}$, nous pouvons fixer approximativement la correction pour la paraffine, vu la très grande teneur en CH_2, à $\frac{5}{1000}$, ce qui donne pour la réfraction moléculaire corrigée à la température ordinaire:

$C_{30}H_{62} = 229.70$. En soustrayant la réfraction moléculaire

trouvée pour $C_6H_{14} = 47.59$ [2])

nous trouvons $24\ CH_2 = 182.11$

1) Il me semble superflu d'élucider pourquoi pour des membres d'une série homologue à très grande teneur en CH_2, et notamment dans le cas spécial d'hydrocarbures, il est bien indifférent pour notre but, si l'on adopte une formule moyenne qui, par rapport au nombre des CH_2, soit prise un peu trop élevée ou trop basse.

2) Brühl (Tabl. Landolt et Börnstein).

Digitized by Google

ou $CH_2 = 7.588$, c'est à dire encore le même chiffre que celui trouvé dans les cas précédents.

Aussi les données réunies dans l'aperçu suivant montrent, qu'à l'exception seulement des termes initiaux, la valeur de l'homologie est assez constante:

	(A – 1) VM.		Différence pour CH_2.	Valeur pour H – H.
Hydrogène [1].	3.1	gaz.		3.1
			6.6	
Méthane [1] . .	9.7	gaz.		2.11
			5×7.578	
Hexane	47 59	liq.		2.06
			24×7.588	
$C_{30}H_{62}$	229.70	liq.		2.03

Voici encore les résultats obtenus avec plusieurs autres substances appartenant à différentes séries homologues [2]).

Méthyléthylcétone.

C_4H_8O (PM = 72).

0.8096	1.38636	1.37974	0.00662	1.37168	
15.4°	34.36	33.77	0.59	33.06	33.05
88.93	20.91	20.59	0.32	20.20	20.17

Méthylhexylcétone.

$C_8H_{16}O$ (PM = 128).

0.8201	1.42252	1.41506	0.00746	1.40598	
16.3°	65.95	64.78	1.17	63.37	62.81
156.08	39.71	39.09	0.62	38.34	38.05
0.7665	1.39305	1.38625	0.00680	1.37797	
81.2°	65.63	64.50	1.13	63.12	62.81
166.99	39.84	39.25	0.59.	38.50	38.05

1) D'après les données de plusieurs auteurs pour l'hydrogène et le méthane pour la raie d, réduites approximativement pour A. Il reste à remarquer, que ces chiffres ne sont pas tout à fait comparables à ceux trouvés pour le hexane et la paraffine, parce qu'ils se rapportent à l'état gazeux, pour les derniers à l'état liquide.

2) De tous ces corps on avait fractionné des échantillons du commerce de M. Kahlbaum; les solides furent purifiés par cristallisation et distillation e vacuo. Je dois un spécimen très pur de la n-heptylamide à la bonté de M. le Prof. Franchimont.

Digitized by Google

Diéthylcétone.

$C_5H_{10}O$ (PM = 86).

0.8178	1.39978	1.39273	0.00705	1.38415	
15.7°	42.04	41.30	0.74	40.40	40.49
105.16	25.48	25.08	0.40	24.60	24.64

Dipropylcétone.

$C_7H_{14}O$ (PM = 114).

0.8205	1.41538	1.40818	0.00720	1.39942	
15.1°	57.71	56.71	1.00	55.50	55.37
138.94	34.82	34.29	0.53	33.64	33.58

Acétonitrile.

C_2H_3Az (PM = 41).

0.7906	1 35123	1.34553	0.00570	1.33859
14.1°	18.21	17.92	0.29	17.56
51.86	11.19	11.03	0.16	10.83

Propionitrile.

C_3H_5Az (PM = 55).

0.7882	1.37336	1.36718	0.00618	1.35966
14.2°	26.05	25.62	0.43	25.10
69.78	15.91	15.68	0.23	15.39

Capronitrile.

$C_6H_{11}Az$ (PM = 97).

0.8075	1.41337	1.40650	0.00687	1.39814
14.2°	49.65	48.83	0.82	47.83
120.12	29.98	29.54	0.44	29.00

Formamide.

CH_3OAz (PM = 45).

1.1337	1.45631	1.44505	0.01126	1.43134
14.1°	18.11	17.66	0.45	17.12
39.69	10.80	10.56	0.24	10.28

Acétamide.

C_2H_5OAz (PM = 59).

0.9901	1.42667	1.41712	0.00955	1.40550
86 5°	25.43	24.85	0.58	24.16
59.59	15.29	14.99	0.30	14.62

Propionamide.

C_3H_7OAz (PM = 73).

0.9565	1.43574	1.42667	0.00907	1.41563
76°	33.26	32.56	0.70	31.72
76.32	19.95	19.58	0.37	19.14

Digitized by Google

n. Heptylamide.

$C_7H_{15}OAz$ (PM = 129). $CH_3(CH_2)_5 . CO . AzH_2$.

0.8489	1.42547	1.41745	0.00802	1.40769
112.2°	64.65	63.44	1.21	61.95
151.96	38.89	38.25	0.64	37.46

d'où l'on tire après correction pour la température et en insérant les dates trouvées par Mr. LANDOLT pour l'aldéhyde acétique et l'acétone.

Cétones.

	(A − 1) VM.	Différence pour CH_2.	Valeur pour $CH_3 . CO - H$.
$CH_3 . CO . H$	18.18		18.18
		7.37	
$CH_3 . CO - CH_3$	25.55		17.96
		7.51	
$CH_3 . CO - C_2H_5$	33.06		17.88
		$30.31 = 4 \times 7.58$	
$CH_3 . CO - C_6H_{13}$ . . .	63.37		17.84
			Valeur pour $H - CO - H$.
$CH_3 . CO . CH_3$	25.55		10.37
		$14.85 = 2 \times 7.43$	
$C_2H_5 . CO . C_2H_5$	40.40		10.04
		$15.10 = 2 \times 7.55$	
$C_3H_7 . CO . C_3H_7$	55.50		9.97

Amides.

	(A − 1) VM.	Différence pour CH_2.	Valeur pour $AzH_2CO - H$.
$AzH_2 . CO - H$.	17.12 Correction.		17.12
		7.08	
$AzH_2 . CO - CH_3$ . . .	24.20 $\frac{1.5}{1000}$		16.61
		7.58	
$AzH_2 . CO - C_2H_5$ . . .	31.78 $\frac{2}{1000}$		16.60
		$30.37 = 4 \times 7.59$	
$AzH_2 . CO - C_6H_{13}$ . .	62.15 $\frac{3.5}{1000}$		16.62

Digitized by Google

Nitriles.

	(A – 1) VM.	Différence pour CH_2.	Valeur pour H – CAz.
CH_3 — CAz.	17.56		9.97
		7.54	
C_2H_5 — CAz	25.10		9.92
		22.73 = 3 × 7.58	
C_5H_{11} — CAz.	47.83		9.89

Tout ce qui a été dit des valeurs de l'homologie dans les séries des acides gras, des alcools etc., se rencontre donc aussi chez ces corps-ci. Elles sont abaissées plus ou moins entre les membres initiaux, pour devenir bientôt constantes et atteindre le chiffre trouvé auparavant.

Passons maintenant aux séries dont les valeurs initiales de l'homologie sont sensiblement élevées au lieu d'être déprimées. Pour le moment j'en ai examiné quatre espèces différentes.

1. Les hydrocarbures homologues du benzène,
2. les oximes,
3. les iodures d'alkyles,
4. les phénates.

Les résultats sont réunis dans les tableaux suivants.

I

Homologues du Benzène [1]).

Benzène.

C_6H_6 (PM = 78).

0.8819	1.51480	1.50043	0.01675	1.47766	
17.7°	45.53	44.05	1.48	42.25	42.90
88.45	26.66	25.92	0.74	25.02	25.47

1) Le benzène fut obtenu par congélation réitérée du benzène du commerce pur; les homologues étaient des échantillons du commerce (König, Schuchardt) qui furent purifiés en tant qu'il était nécessaire par recristallisation et distillation fractionnée.

Digitized by Google

l'acide benzoïque, ce que prouvent les dates suivantes [1]).

Phénol.

C_6H_6O (PM = 94). $C_6H_5 . OH$.

1.0213	1.53565	1.51739	0.01826	1.49516	
82.7°	49.30	47.62	1.68	45.58	45.61
92.04	28.68	27.86	0.82	26.85	26.93

p. Crésol.

C_7H_8O (PM = 108). $CH_3 . C_6H_4 . OH$ (1 : 4).

1.0340	1.55446	1.53606	0.01840	1.51366	
17.7°	57.91	55.99	1.92	53.65	53.05
104.45	33.50	32.57	0.93	31.43	31.40

m. Crésol.

$C.H_3 . C_6H_4 . OH$ (1 : 3)

1.0350	1.55463	1.53651	0.01812	1.51446	
13.6°	57.88	55.99	1.89	53.68	53.05
104.35	33.47	32.56	0.91	31.44	31.40

o. Crésol.

1.0427	1.55889	1.54038	0.01851	1.51784	
23.2°	57.89	55.97	1.92	53.64	53.05
103.58	33.44	32.52	0.92	31.38	31.40

Thymol.

$C_{10}H_{14}O$ (PM = 150). $C_6H_3 . C_3H_7 . CH_3 . OH$ (1 : 4 : 2).

0.9816	1.53865	1.52277	0.01588	1.50344	
9.6°	82.33	79.91	2.42	76.95	75.37
152.86	47.86	46.68	1.18	45.22	44.81
0.9257	1.50627	1.49127	0.01500	1.47301	
80.1°	82.04	79.61	2.43	76.65	75.37
162.04	48.16	46.95	1.21	45.46	44.81

Carvacrol.

$C_{10}H_{14}O$ (PM = 150). $C_6H_3 . C_3H_7 . CH_3 . OH$ (1 : 4 : 3).

0.9750	1.53485	1.51909	0.01576	1.49991	
21.4°	82.29	79.86	2.43	76.91	75.37
153.85	47.90	46.70	1.20	45.24	44.81

---

1) Le phénol fut obtenu en décomposant le phénate de potasse pur et en beaux cristaux par de l'acide sulfurique dilué, et par recristallisation du produit obtenu dans de l'essence de pétrole. Les p. et o. crésols comme le thymol étaient des échantillons purs cristallisés du commerce, l'isobutylphénol je le dois à la bonté de M. le Prof. Franchimont, le carvacrol du commerce (König) fut purifié par distillation fractionnée, les acides toluyliques par cristallisation réitérée dans de l'alcool. Enfin tous les corps furent soumis à une distillation e vacuo.

Digitized by Google

p. Isobutylphénol.

$C_{10}H_{14}O$(PM = 150). $C_6H_4 . C_4H_9 . OH$ (1 : 4).

0.9081	1.49306	1.47874	0.01432	1.46131	
113.6°	81.44	79.08	2.36	76.21	75.37
165.02	48.01	46.83	1.18	45.36	44.81

Acide o. Toluylique.

$C_8H_8O_2$ (PM = 136). $C_6H_4 . CH_3 . COOH$ (1 : 2).

1.0621	1.52537	1.50670	0.01867	1.48397	
114.6°	67.30	64.91	2.39	62.00	61.20
128.10	39.28	38.10	1.18	36.65	36.22

Acide m. Toluylique.

$C_6H_4 . CH_3 . COOH$ (1 : 3).

1.0543	1.52244	1.50367	0.01877	1.48082	
111.6°	67.37	64.95	2.42	62.01	61.20
128.96	39.36	38.17	1.19	36.69	36.22

La correction faite pour les températures élevées, nous avons:

	Correction.	I. (A-1) VM.	II. Calculé au moyen des constantes trouvées.		III. constantes théoriques.
Phénol	$\frac{3}{1000}$	45.72			45.61
o. Crésol	—	53.64	45.72 + 7.93	= 53.65	53.05
m. „	—	53.68	„ „ „	= 53.65	53.05
p. „	—	53.65	„ „ „	= 53.65	53.05
Thymol.	—	76.95	45.72 + 7.93 + 23.25	= 76.90	75.37
Carvacrol.	—	76.91	„ „ „ „ „	= 76.90	75.37
Isobutylphénol. . .	$\frac{4}{1000}$	76.51	45.72 + 7.59 + 23.25	= 76.56	75.37
Acide o. toluylique .	$\frac{4}{1000}$	62.25	54.29 [1]) + 7.93	= 62.22	61.20
„ m. „ .	$\frac{4}{1000}$	62.26	„ „ „	= 62 22	61.20

1) Valeur de l'acide benzoïque (voir plus loin).

Digitized by Google

En comparant les chiffres se trouvant dans les colonnes I, II et III, on voit que les valeurs trouvées (I) sont presque identiques à celles qui sont calculées au moyen des valeurs déduites du phénol et des hydrocarbures homologues du benzène (II), tandis que celles de la colonne III, calculées au moyen des constantes usitées, montrent des différences considérables qui surpassent même l'unité dans la plupart des cas.

Or les résultats obtenus avec les composés aromatiques permettent d'énoncer la conclusion assez importante, que dans les homologues du benzène les valeurs des CH_2 substitués sont indépendantes du nombre des atomes d'hydrogène (1—6) substitués par des chaines latérales, même si un de ces atomes est remplacé par OH ou COOH, de sorte que l'examen réfractométrique ne donne aucune indication quant à la position relative (ortho, méta et para) des groupes substitués, mais permet de distinguer plusieurs isomères, dérivés du benzène, (et bien aussi du diphényle, de la naphtaline, de l'anthracène etc.), différant entre eux par le nombre des CH_2, contenu dans les chaines latérales.

Ceci est prouvé par l'identité des valeurs obtenues pour les trois crésols (o. m. et p.), les deux acides toluyliques, le carvacrol et le thymol (les petites divergences restent absolument entre les limites de l'erreur de l'expérience), et en second lieu par l'identité des valeurs trouvées pour les CH_2, contenus dans les chaines latérales CH_3, C_2H_5, C_3H_7, dans les phénols, les acides toluyliques et les hydrocarbures, substitués 1 à 6 fois.

Le calcul donne p. e. pour quelques isomères du tétra- et pentaméthylbenzène:

$$\left.\begin{array}{l} C_6H_2(CH_3)^4 = 42.25 + 4 \times 7.93 \quad = 73.97 \\ C_6H_5(C_4H_9) = 42.25 + 23.25 + 7.59 = 73.09 \end{array}\right\} \text{diff. } 0.88$$

pour

$$\left.\begin{array}{l} C_6H\,(CH_3)^5 = 42.25 + 5 \times 7.93 \quad = 81.90 \\ C_6H_5\,(C_5H_{11}) = 42.25 + 23.25 + 2 \times 7.59 = 80.68 \end{array}\right\} \text{diff. } 1.22$$

Digitized by Google

II.

Aldoximes de la série grasse [1]).

Acétaldoxime.

C_2H_5AzO (PM = 59). $CH_3 . CH = Az. OH.$

0.940	1.42221	1.41243	0.00978	1.40053
47°	26.50	25.89	0.61	25.14
62.77	15.96	15.63	0.33	15.23

Propionaldoxime.

C_3H_7AzO (PM = 73). $CH_3 . CH_2 . CH = Az . OH.$

0.9298	1.44067	1.43099	0.00968	1.41921
16°	34.60	33.84	0.76	32.91
78.50	20.72	20.32	0.40	19.84

Acétoxime.

C_3H_7AzO (PM = 73). $CH_3 . C = NOH . CH_3.$

0.8868	1.42087	1.41180	0.00907	1.40076
75°	34.65	33.90	0.75	32.99
82.32	20.87	20.47	0.40	19.99

Oenanthaldoxime.

$C_7H_{15}AzO$ (PM = 129). $CH_3(CH_2)^5 . CH = Az . OH.$

0.8341	1.42666	1.41833	0.00833	1.40819
83.9°	65.99	64.70	1.29	63.13
154.66	39.68	39.00	0.68	38.17

---

1) Les chiffres cités pour l'aldoxime éthylique se rapportent à un échantillon pur que M. le prof. Franchimont a eu l'obligeance de me céder sur ma demande, lorsqu'il réussit à l'obtenir à l'état cristallin. J'en ai fait des déterminations de la densité de vapeur in vacuo, permettant de conclure que l'aldoxime cristallisée correspond, à des températures voisines du point de fusion (47°), à la formule simple $CH_3 . CH = AzOH$. J'obtins exactement la densité calculée $\frac{59}{2} = 29.5$ (H = 1).

L'aldoxime liquide du commerce que j'avais examinée longtemps auparavant m'avait donné des constantes optiques un peu inférieures. Je crois devoir attribuer ces différences à des traces d'impuretés. Aussi dois-je à M. le prof. Franchimont l'échantillon de propionaldoxime, tandis que l'acétoxime et l'oenanthaldoxime étaient des échantillons purs du commerce. Toutes les oximes furent distillées à pression basse.

Digitized by Google

III et IV.

Iodures et phénates [1]).

Iodure de propyle.

C_3H_5J (PM = 126.9).

1.7377	1.51345	1.49869	0.01476	1.48072
24.9°	50.20	48.76	1.44	47.00
97.77	29.41	28.69	0.72	27.81

Iodure de cétyle.

$C_{16}H_{33}J$ (PM = 351.9).

1.0733	1.46491	1.45517	0.00974	1.44332
80.8°	152.43	149.23	3.20	145.35
327.87	90.63	88.99	1.64	86.98

1) L'iodure de propyle vénal (Kahlbaum) fut lavé à différentes reprises avec de l'eau, puis séché et soumis à une distillation fractionnée. L'anisol et le phénétol furent préparés en chauffant du phénate de potasse pur cristallisé avec les iodures correspondants en solution alcoolique. Après séparation etc. ils furent soumis à une distillation fractionnée, de même que le phénate isoamylique, tiré du commerce (König). Quant à l'iodure de cétyle (Kahlbaum), je l'ai purifié par cristallisation réitérée dans de l'éther de pétrole à des températures de 0° à — 20°. Des cinq portions à quantités à peu près égales, obtenues à la fin, j'ai distillé e vacuo la première et la troisième. L'examen réfractométrique et l'examen densimétrique donnèrent des résultats absolument identiques, d'où je pouvais déduire leur parfaite pureté. Avec cet iodure de cétyle pur j'ai préparé le phénate de cétyle, en le chauffant en autoclave à 140° avec la quantité théorique de phénate de potasse pur et en petit excès, et avec un mélange de benzine et d'alcool tout à fait absolu. De cette manière toute trace d'eau fut exclue; on évita par conséquent la formation de l'alcool cétylique.

Après cristallisation répétée dans de l'alcool de 96 % le phénate de cétyle fut obtenu en parfaite pureté en forme de paillettes luisantes. Tandis que l'iodure distille in vacuo à environ 145° sans trace de décomposition, le phénate distille inaltéré à 200° sous une pression de 1 mm. de mercure. Le point de fusion de l'iodure était situé a 22°, celui du phénate à 41.8°.

Digitized by Google

Anisol.

C_7H_8O (PM = 108). $C_6H_5 . OCH_3$.

0.9902	1.52839	1.51109	0.01730	1.49003
22°	57.63	55.74	1.89	53.45
109.07	33.61	32.68	0.93	31.54
0.9295	1.49496	1.47878	0.01618	1.45909
85.7°	57.51	55.63	1.88	53.34
116.19	33.88	32.94	0.94	31.77

Phénéthol.

$C_8H_{10}O$ (PM = 122). $C_6H_5 . OC_2H_5$.

0.9626	1.51785	1.50166	0.01619	1.48195
22.2°	65.64	63.58	2.06	61.08
126.74	38.40	37.38	1.02	36.16

Phénate d'isoamyle.

$C_{11}H_{16}O$ (PM = 164). $C_6H_5 . OC_5H_{11}$.

0.9198	1.50170	1.48769	0.01401	1.47064
22.1°	89.45	86.96	2.49	83.92
178.30	52.59	51.34	1.25	49.80

Phénate de cétyle.

$C_{22}H_{38}O$ (PM = 318). $C_6H_5 . OC_{16}H_{33}$.

0.8434	1.46602	1.45564	0.01038	1.44301
82.4°	175.71	171.79	3.92	167.03
377.04	104.43	102.42	2.01	99.96

Si nous acceptons les dates trouvées par M. Haagen pour les iodures de méthyle et d'éthyle (Tabl. cités), nous avons, après correction pour la température, l'aperçu suivant:

Digitized by Google

	Correction.	(A – 1) VM.	Différence pour CH_2.		Valeur de H – CH : AzOH.
Acétaldoxime. . . .	$\frac{1}{1000}$	25.17			17.58
				7.74	
Propionaldoxime . .	—	32.91			17.73
Acétoxime	$\frac{1.5}{1000}$	33.04	30.35	4×7.59	
Oenanthaldoxime. .	$\frac{2}{1000}$	63.26			17.73
					Valeur de H – I.
Iodure de méthyle.	—	31.48			23.89
				7.91	
Iodure d'éthyle. . .	—	39.39			24.21
				7.61	
Iodure de propyle .	—	47.00			24.24
			98.79	13×7.60	
Iodure de cétyle . .	$\frac{3}{1000}$	145.79			24.35
					Valeur de C_6H_5O – H.
Phénol	—	45.72			45.72
				7.73	
Anisol	—	53.45			45.86
				7.63	
Phénéthol	—	61.08			45.90
			22.84 =	3×7.61	
Phénate d'isoamyle	—	83.92			
			83.61 =	11×7.60	
Phénate de cétyle .	$\frac{3}{1000}$	167.53			46.10

Toutes les trois séries se comportent donc d'une manière analogue aux dérivés benzéniques, en ce que la réfraction homologue entre les membres initiaux est agrandie, et décroît en montant dans la série jusqu'à ce qu'elle ait atteint la valeur normale.

Les cas préalables se rapportant tous à des homologues, se terminant d'un côté par l'hydrogène (CH_3) et de l'autre par une groupe spécial OH, COOH, CAz, C_6H_5 etc., il me

Digitized by Google

reste à mentionner encore quelques autres corps se terminant par ces groupes spéciaux des deux côtés. A mon regret je ne pus donner à cet examen l'extension désirée, parce que le nombre de ces séries dont on connaît plus de deux termes homologues est très restreint. En voici quelques exemples [1]).

I. Acides gras phénylés.

Acide benzoïque.

$C_7H_6O_2$ (PM = 122). $C_6H_5 . COOH$.

1.0738	1.51777	1.49867	0.01910	1.47543	
131.9°	58.83	56.66	2.17	54.02	53.76
113.62	34.42	33.34	2.08	32.01	31.75

Acide phénylacétique.

$C_8H_8O_2$ (PM = 136). $C_6H_5 . CH_2 . COOH$.

1.0809	1.51764	1.50246	0.01518	1.48398	
79.8°	65.13	63.22	1.91	60.89	61.20
125.82	38.10	37.16	0.94	36.00	36.22

Acide phénylpropionique.

$C_9H_{10}O_2$ (PM = 150). $C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . COOH$.

1.0523	1.51203	1.49755	0.01448	1.47993	
78.8°	72.99	70.92	2.07	68.41	68.64
142.55	42.78	41.75	1.03	40.49	40.69

Acide phénylvalérianique.

$C_{11}H_{14}O_2$ (PM = 178). $C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . COOH$.

1.0062	1.50147	1.48828	0.01319	1.47223	
78.3°	88.71	86.38	2.33	83.54	82.52
176.90	52.16	50.99	1.17	49.56	49.63
1.0015	1.49968	1.48642	0.01326	1.47028	
83.8°	88.81	86.46	2.35	83.59	83.52
177.73	52.25	51.07	1.18	49.62	49.63

1) L'acide phénylvalérianique je le dois à l'obligeance de M. le Prof. v. Baeyer, le dibenzyle à M. le Prof. Anschütz. Les autres corps furent tirés du commerce à l'exception de la phényléthylamine dont M. le Dr. van Dorp a eu la bienveillance de me céder un échantillon pur Toutes les substances furent purifiées par recristallisation ou par distillation fractionnée, autant qu'il fut nécessaire.

Digitized by Google

II. Hydrocarbures diphénylés, etc.

Diphényle.

$C_{12}H_{10}$ (PM = 154). $C_6H_5 - C_6H_5$.

0.9919	1.60836	1.58189	0.02647	1.54967	
73°	94.45	90.34	4.11	85.34	83.22
155.26	53.71	51.93	1.78	49.44	48.90

Diphénylméthane.

$C_{13}H_{12}$ (PM = 168). $C_6H_5 . CH_2 . C_6H_5$.

1.0126	1.59730	1.57653	0.02077	1.55125	
11°	99.10	95.66	3.44	91.46	90.66
165.92	56.56	54.95	1.61	52.96	53.37
1.0008	1.59002	1.56954	0.02048	1.54461	
26°	99.04	95.60	3.44	91.42	90.66
167.87	56.65	55.04	1.61	53.04	53.37
0.9626	1.56616	1.54655	0.01961	1.52268	
75.7°	98.81	95.39	3.42	91.22	90.66
174.53	56.94	55.31	1.63	53.29	53.37
0.9181	1.53839	1.51975	0.01864	1.49706	
131.1°	98.52	95.11	3.41	90.96	90.66
182.99	57.27	55.61	1.66	53.55	53.37

Dibenzyle.

$C_{14}H_{14}$ (PM = 182). $C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . C_6H_5$.

0.9416	1.55257	1.53385	0.01872	1.51106	
80.6°	106.80	103.19	3.61	98.78	98.10
193.29	61.81	60.07	1.74	57.91	57.84

Benzonitrile.

C_7H_5Az (PM = 103). $C_6H_5 . CAz$.

1.0005	1.54033	1.52135	0.01898	1.49776
24.8°	55.63	53.67	1.96	51.24
102.95	32.32	31.37	0.95	30.16

Cyanure de benzyle.

C_8H_7Az (PM = 117). $C_6H_5 . CH_2 . CAz$.

1.0171	1.53585	1.52033	0.01552	1.50144
17.5°	61.64	59.85	1.79	57.68
115.03	35.86	34.99	0.87	33.92

Digitized by Google

Aniline (Brühl).

C_6H_7Az (PM = 93). $C_6H_5 . AzH_2$.

1.0216	1.60434	1.57948	0.02486	1.54922
20°	55.01	52.75	2.26	50.00
91.03	31.33	30.27	1.06	28.97

Benzylamine.

C_7H_9Az (PM = 107). $C_6H_5 . CH_2 . AzH_2$.

0.9826	1.55714	1.53967	0.01747	1.51841
18.9°	60.67	58.76	1.91	56.45
108.89	35.06	34.15	0.91	33.02

Phényléthylamine.

$C_8H_{11}Az$ (PM = 121). $C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . AzH_2$.

0.9580	1.54290	1.52673	0.01617	1.50705
24.4°	68.58	66.53	2.05	64.05
126.31	39.81	38.82	0.99	37.59

Alcool benzylique.

C_7H_8O (PM = 108). $C_6H_5 . CH_2 . OH$.

1.0427	1.55251	1.53541	0.01710	1.51461	
19.8°	57.23	55.46	1.77	53.30	53.05
103.58	33.128	32.27	0.85	31.21	31.40

L'aperçu suivant donne pour les raies β, α et A les valeurs de l'homologie, ainsi que pour les groupes terminaux qui sont obtenus en soustrayant des réfractions moléculaires, corrigées pour la température ordinaire, la valeur normale de l'homologie pour chaque CH_2.

	Correction.	Valeurs de CH_2.			Valeurs de $C_6H_5 - COOH$.		
		β.	α.	A.	β.	α.	A.
Acide benzoïque	5 / 1000				59.12	56.94	54.29
Acide phénylacétique .	2.5 / 1000	6.17	6.44	6.75	57.40	55.63	53.44
Acide phénylpropionique.	2.5 / 1000	7.88	7.72	7.55	57.39	55.60	53.41
Acide phénylvalérianique	3 / 1000	2 × 7.93	7.79	7.62	57.47	55.67	53.47

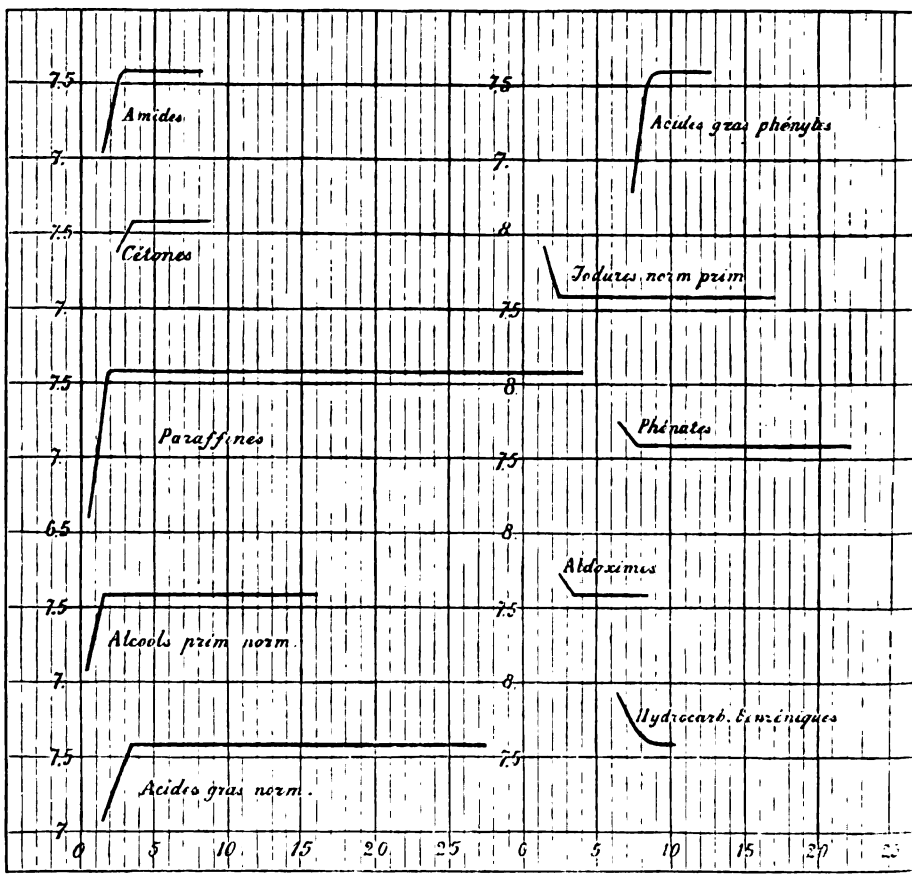
Digitized by Google

	Correction.	Valeurs de CH_2.			Valeurs de $C_6H_5 - C_6H_5$.		
		β.	α.	A.	β.	α.	A.
Diphényle	3/1000	4.36	5.05	5.87	94.74	90.61	85.59
Diphénylméthane	—	8.02	7.84	7.62	91.21	87.91	83.87
Dibenzyle	3/1000				91.34	88.00	83.90
					Valeurs de $C_6H_5 - CAz$.		
Benzonitrile	—	6.01	6.18	6.44	55.63	53.67	51.24
Cyanure de benzyle	—				53.75	52.10	50.09
					Valeurs de $C_6H_5 - AzH_2$.		
Aniline	—	5.66	6.01	6.45	55.01	52.75	50.00
Benzylamine	—	7.91	7.77	7.60	52.78	51.01	48.86
Phényléthylamine	—				52.80	51.02	48.87
					Valeurs de $C_6H_5 - OH$.		
Phénol	—	7.78.	7.70	7.58	49.45	47.76	45.72
Alcool benzylique	—				49.34	47.71	45.71

Ces exemples prouvent une fois de plus la grande déviation que peuvent montrer les valeurs de l'homologie. Dans tous les cas elles sont sensiblement abaissées entre les membres initiaux, mais s'approchent bientôt de la valeur normale.

Digitized by Google

Toutes les séries examinées correspondent donc en ce que la réfraction de l'homologie est identique pour les termes avancés, mais s'écarte de cette valeur constante pour les termes initiaux. Les figures adjointes donnent un aperçu schématique de ces variations. Le nombre des atomes de carbone contenu dans les combinaisons forme les abscisses, tandis que les équivalents de réfraction des groupes CH_2 successifs ont été pris pour ordonnées.



Ces figures expriment clairement qu'en tant que la valeur de l'homologie puisse être considérée comme une constante,

Digitized by Google

cela ne peut avoir trait qu'aux termes avancés de la série, et il n'est donc pas admissible pour le calcul de la valeur moyenne d'y faire entrer, comme on le fait ordinairement, celles des termes initiaux.

Le tableau suivant réunit les dates pour β, α et A, pouvant servir à ce but. Pour chaque corps la valeur de ce terme homologue inférieur qui donne avec l'homologue voisin la valeur normale a été soustraite, et seules ces substances y trouvent place qui diffèrent de ce terme d'au moins trois CH_2, parce que l'influence de la faute de l'expérience devient plus petite à mesure que le corps contient un nombre plus élevé de groupes CH_2 [1]).

---

1) Les mêmes calculs se laissent faire par rapport à la formule $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ VM. Seulement ils sont plus ou moins entravés pas la circonstance, que la correction de la température ne peut s'effectuer avec autant de précision que pour la formule (n — 1) VM. Comme nous venons déjà de l'énoncer, la formule en n^2 ne se montre pas aussi indépendante de la température que la formule en n, et donne en général des écarts qui sont plus grands (et toujours en sens inverse), que ceux de la formule de Gladstone et Dale.

Quoique je n'ai pas effectué tous ces calculs pour le moment, une évaluation provisoire donne pour

$$\beta = 4.67 - 4.68$$
$$\alpha = 4.60 - 4.61$$
$$A = 4.52 - 4.53.$$

Aussi ces chiffres sont donc considérablement plus élevés que ceux usités jusqu'ici, A = 4.47 et α = 4.56 (= 4.571, d'après les calculs les plus récents de M. Brühl).

Digitized by Google

			Nombre des CH_2.	Réfraction. Somme des valeurs de CH_2. β.	α.	A.	Valeurs de CH_2. β.	α.	A.	Dispersion $\beta-\alpha$. Somme.	CH_2.
Acide heptylique	—	acide propionique .	4	31.55	31.01	30.35	7.89	7.75	7.59	0.54	0.135
„ nonylique	—	„ „	6	47.30	46.48	45.48	7.88	7.75	7.58	0.82	0.137
„ laurique	—	„ „	9	70.99	69.78	68.30	7.89	7.75	7.59	1.21	0.135
„ palmitique	—	„ „	13	102.55	100.80	98.70	7.88	7.75	7.59	1.75	0.135
„ stéarique	—	„ „	15	118.30	116.29	113.86	7.89	7.75	7.59	2.01	0.134
„ cérotique	—	„ „	24	189.33	186.07	182.11	7.89	7.75	7.59	3.26	0.136
Alcool heptylique	—	alcool éthylique . .	5	39.37	38.69	37.85	7.87	7.74	7.57	0.68	0.136
„ cétylique	—	„ „	14	110.43	108.53	106.22	7.89	7.75	7.59	1.90	0.136
Paraffine (C_{30})	—	hexane	24	189.36	186.09	182.11	7.90	7.75	7.59	3.27	0.136
Méthylhexylcétone	—	méthyléthylcétone .	4	31.59	31.01	30.31	7.90	7.75	7.58	0.58	0.145
Heptylamide	—	propionamide . . .	4	31.55	31.03	30.37	7.89	7.76	7.59	0.52	0.130
Capronitrile	—	propionitrile. . . .	3	23.60	23.21	22.73	7.87	7.74	7.58	0.39	0.130
Oenanthaldoxime	—	propionaldoxime . .	4	31.52	30.99	30.35	7.88	7.75	7.59	0.53	0.133
Iodure de cétyle	—	iodure de propyle .	13	102.69	100.92	98.79	7.90	7.76	7.60	1.77	0.136
Phénate de cétyle	—	phénéthol	14	110.60	108.72	106.45	7.90	7.76	7.60	1.88	0.134
		Somme	156	1230.73	1209.62	1183.98				21.11	

Digitized by Google

De ces sommaires on déduit pour les valeurs moyennes de CH_2 :

$$\text{Réfraction} \begin{cases} \beta = 7.889 \\ \alpha = 7.754 \\ A = 7.590 \end{cases}$$

$$\text{Dispersion } \beta - \alpha = 0.1353.$$

Si nous confrontons séparément les diverses valeurs avec ces moyennes, on voit qu'il y a une très bonne concordance et qu'elles ne s'en écartent que d'environ un millième. Les extrêmes pour α montrent une différence de $7.76 - 7.74 = 0.02$, tandis que celle-ci s'élève à 0.03 pour β et A, ce qui s'explique par le fait que les observations pour la raie α peuvent être faites avec plus de précision que pour β, à cause de la plus grande intensité de la raie α.

Or l'erreur moyenne, due à l'instrument optique dont je me suis servi, est d'environ trois dix-millièmes, celle de la détermination de la densité peut être évaluée également à deux ou trois dix-millièmes, donc en somme $\frac{0.5 - 0.6}{1000}$. Si nous prenons encore en considération, que les substances examinées peuvent contenir des traces d'impuretés, et que la correction pour la température ne peut se faire d'une manière absolument exacte, je crois pouvoir réduire les écarts trouvés de $\frac{1}{1000}$ à l'erreur inévitable de l'expérience, et considérer en pratique la valeur de l'homologie comme une constante absolue dans les termes avancés de toutes les séries.

Quant aux dispersions, l'aperçu précédent montre pour les diverses valeurs une déviation plus grande qui surpasse même plusieurs pour cents. Toutefois ces divergences tombent encore entre les limites de l'erreur expérimentale, parce que ces valeurs sont obtenues par soustraction de quatre chiffres différents.

Le plus grand écartement se trouve dans les cétones où

Digitized by Google

l'on trouva 0.145 au lieu de 0.135; mais ce chiffre résultait du calcul suivant:

méthylhexylcétone $\beta - \alpha = 65.95 - 64.78 = 1.17$
méthyléthylcétone $\beta - \alpha = 34.36 - 33.77 = 0.59$
différence pour 4 $CH_2 = 0.58$
ou $CH_2 = 0.145$

En admettant que le premier de ces chiffres seul soit erronné de 0.04 (environ la moitié de l'erreur expérimentale moyenne), le calcul donne déjà la valeur normale $\frac{1.13 - 0.59}{4} = 0.135$.

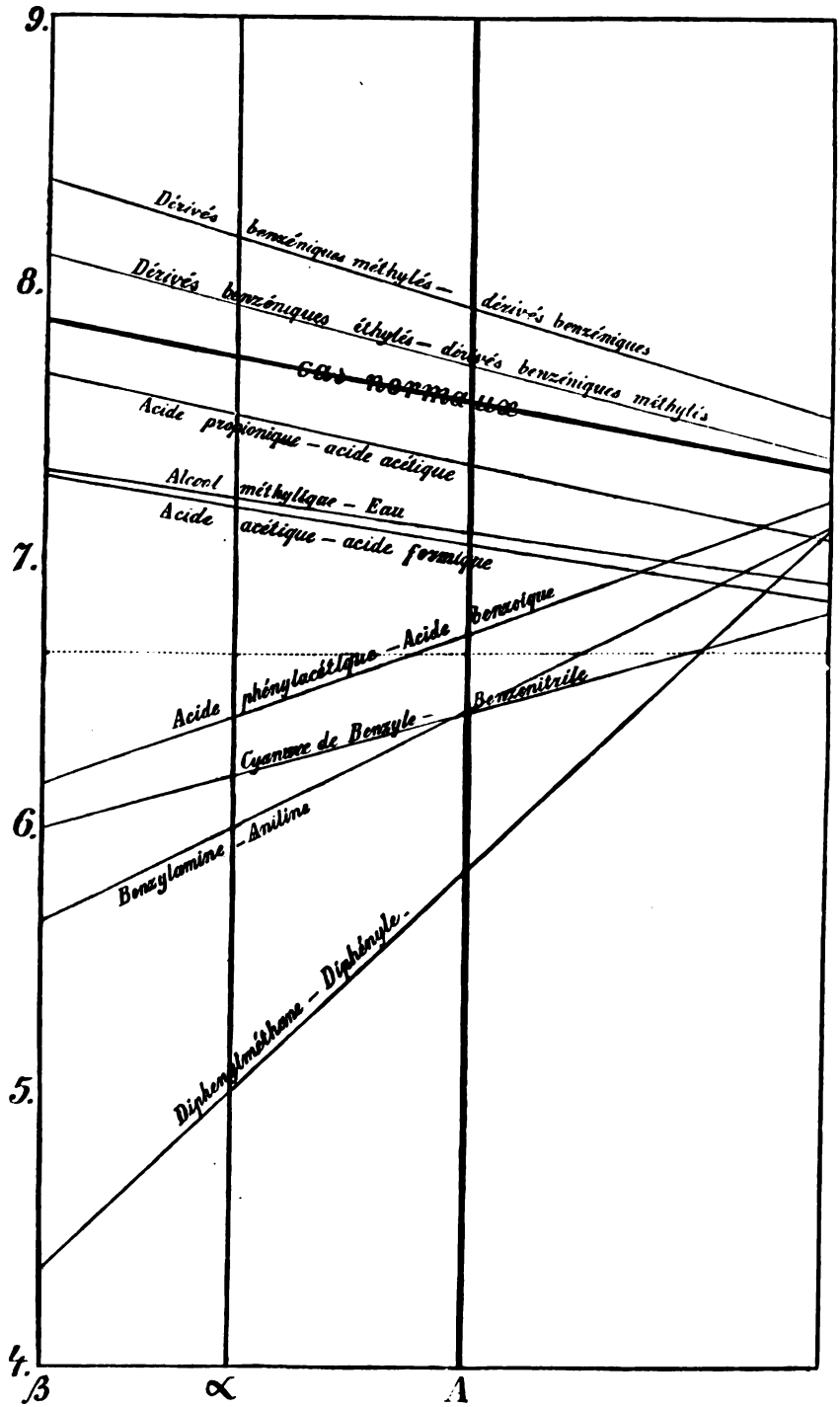
Nous pouvons donc conclure que, dans tous les cas cités où la réfraction de l'homologie est normale et constante, ceci est aussi le cas pour la dispersion.

Or cette analogie entre la réfraction et la dispersion s'étend bien plus loin, et se manifeste de même dans les cas où la réfraction est anormale, de sorte que celle-ci étant abaissée ou augmentée, ceci est encore le cas, et dans le même sens, avec la dispersion.

Les différences sont même plus saillantes pour les dispersions, parce qu'elles deviennent souvent négatives, lorsque la réfraction n'a subi qu'un abaissement considérable. Voici quelques exemples évidents.

	Valeurs de CH_2	
	Réfraction (A).	Dispersion.
Acide phénylacétique — acide benzoïque . .	6.75	— 0.26
Diphénylméthane — diphényle . . .	5.87	— 0.69
Cyanure de benzyle — benzonitrile . . .	6.44	— 0.17
Benzylamine — aniline	6.45	— 0.35

Digitized by Google



193.

Digitized by Google

Si nous désignons ces valeurs anormales pour β, α et A de la réfraction homologue par une figure graphique, où elles sont introduites comme ordonnées à des distances, sur l'axe des abscisses, $(\beta - \alpha)$ et $(\alpha - A)$, qui se rapportent comme $1 : \frac{B}{\lambda^2 c}$ (de la formule de Cauchy à deux membres), nous voyons que les lignes qui unissent les valeurs pour β, α et A, quoique convergeantes, n'aboutissent nullement à un point quelconque de l'ordonnée A, ce que devrait être le cas si cette formule est applicable, ni même à un autre centre hors de cette ordonnée, bien que la convergence soit plus complète à une distance de α deux à trois fois plus grande que celle de l'ordonnée A.

Pour que les valeurs de l'homologie pour une raie d'onde infiniment grande soient donc une constante réelle, il faut que les lignes forment des courbes ayant pour asymptote commune une ligne horizontale située entre 6 et 7, à peu près comme l'indique la ligne pointillée.

Cependant la question, si ces réfractions pour une raie d'onde infiniment grande soient réellement constantes pour tous les corps, peut nous laisser assez indifférent, lorsqu'il s'agit de l'application à la chimie de la méthode réfractométrique, parce que, aussitôt qu'elles sont devenues constantes, elles n'ont qu'une valeur additive et perdent pour cette raison toute application quant aux problèmes de constitution chimique. Ce sont justement les déviations pour les raies de longueur d'onde mesurable qui permettent dans beaucoup de cas de tirer des conclusions utiles. Ces déviations s'expriment en premier lieu dans les dispersions, dans les réfractions seulement faute d'une méthode de calcul rigoureuse qui permette de les évaluer exemptes et indépendantes de la dispersion.

C'est donc bien la dispersion qui est surtout une fonction constitutive de la matière et, parce que les déviations se prononcent principalement dans les termes initiaux des séries

Digitized by Google

homologues, elle montre une parfaite analogie avec toute autre propriété chimique ou constante physique de nature constitutive.

Il est donc de rigueur de chercher une conception qui puisse faire prévoir les anomalies de dispersion trouvées, et qui donne une explication des faits suivants:

1°. que les valeurs des dispersions (et des réfractions) de l'homologie montrent de grandes divergences;

2°. que celles-ci se trouvent seulement parmi les termes initiaux des séries pour disparaître dans les termes avancés;

3°. que les valeurs de dispersion (et de réfraction) de l'homologie deviennent généralement constantes à partir du troisième ou quatrième terme de la série;

4°. qu'elles sont dans les termes initiaux tantôt positives tantôt négatives.

Je crois que l'exposé suivant répond à ces conditions.

Soient A et B deux atomes ou groupements d'atomes avec les dispersions a et b à l'état libre, nous n'avons qu'à accepter, que chaque combinaison chimique de ces atomes cause une augmentation de la dispersion et a fortiori de la réfraction pour une raie d'une longueur d'onde mesurable, de sorte que la dispersion moléculaire de la combinaison A B soit plus grande que $a + b$. Si nous désignons cet agrandissement par (a b), celui-ci sera changé aussitôt que la combinaison chimique est modifiée.

Si donc nous interposons entre A et B un groupe CH dont l'équivalent de dispersion à l'état libre soit H, la grandeur (a b) sera diminuée ou disparaîtra selon la nature des atomes A et B et la grandeur de (a b), mais en même temps il se manifestera dans la combinaison $A . CH_2 . B$ une influence agrandissante de A sur CH_2 et de CH_2 sur B, et il dépendra donc de la grandeur relative de (a b) et (a H b), si l'on trouvera pour la valeur homologique un chiffre abaissé ou agrandi. Le premier cas se trouve dans les acides gras, les alcools primaires etc. etc., où $(a\,b) > (a\,H\,b)$, tandis que le second est représenté par les hydrocarbures

Digitized by Google

benzéniques, les iodures, les oximes et les phénates, où (a b) < (a H b). Proprement dit, les valeurs de dispersion ne sont donc jamais diminuées, et l'abaissement apparent qu'on trouve par le calcul, même en donnant une valeur négative, n'est causé que par l'anéantissement du moment initial agrandissant (a b).

Le second CH_2 introduit causera encore un abaissement de (a b), si celui-ci n'est pas réduit à zéro par le premier CH_2, et en même temps il y a changement de (a H b) en (a H + H H + H b). Ceci peut causer une augmentation ou une diminution, dépendant de la nature des groupes A et B, de sorte qu'on peut même s'attendre à des cas, où la valeur de l'homologie entre les premiers termes est abaissée ou bien normale, tandis qu'elle augmente plus ou moins entre le deuxième et le troisième. Le même raisonnement peut encore s'appliquer aux termes plus élevés, mais, une fois l'influence (a b) étant supprimée, tous les termes suivants contiennent les moments (a H) et (H b), et ne se distinguent que par le nombre des CH_2 interposés. Il est évident, qu'alors la valeur de l'homologie restera constante, parce que le moment (H H) est indépendant du nombre des groupes CH_2 qui ne sont plus influencés par A et B.

La suppression, par l'intermédiaire de CH_2, de l'agrandissement, causé par la combinaison directe de A et B, est en parfait accord avec le fait, que le premier CH_2, dans la plupart des cas, apporte une normalisation presque complète (de sorte qu'en général (a H b + H H) est très peu différent de (a H + H H + H b)), et que dans tous les cas, où l'on trouve entre le premier et le second terme une valeur abaissée ou négative pour l'homologie, la réfraction et la dispersion moléculaires du terme initial sont plus grandes que celles qu'on peut déduire des combinaisons de A et B avec l'hydrogène, bien qu'à leur tour celles-ci soient des termes initiaux d'une série, c'est à dire montreront elles-mêmes une valeur agrandie.

Si donc p. e. nous prenons pour H . COOH la valeur

Digitized by Google

qu'elle possède dans l'acide formique lui-même, (A — 1) MV = 13.61, qui est d'environ 0.7 plus élevée que dans les autres termes de la série des acides gras, on obtient par addition pour

$$C_6H_6\,(42.25) + HCOOH\,(13.61) = 55.86,$$

et, en soustrayant la valeur minimum trouvée pour H_2 dans les termes élevés des hydrocarbures saturés, c'est à dire 2.06 (d'après les dates trouvées pour l'hexane), nous trouvons pour $C_6H_5 . COOH$: 55.86 — 2.06 = 53.80. Quoique ce calcul ait été fait de manière à obtenir le maximum possible, l'expérience a donné pour l'acide benzoïque le chiffre bien plus élevé 54.29.

De la même manière on obtient pour

$C_6H_5 . CH_2OH$	42.25 + 12.93	— 2.06 = 53.12	tandis qu'on	trouva	53.30
$C_6H_5 . CAz$	42.25 + 10 [1])	— 2.06 = 50.19	„	„	„	51.24
$C_6H_5 . AzH_2$	42.25 + 9 [1])	— 2.06 = 49.19	„	„	„	50.00
$C_6H_5 . C_6H_5$	2 × 42.25	— 2.06 = 82.44	„	„	„	85.59

Le dernier exemple est des plus saillants, parce que la réfraction moléculaire de $C_6H_5 — C_6H_5 = 2 \times C_6H_6 — 2\,H$ est même plus élevée que le double de celle du benzène, de sorte que le retranchement de deux atomes d'hydrogène de deux molécules de benzène, pour former le diphényle, ne cause pas une diminution, mais au contraire une élévation considérable de 84.50 (= 2 × 42.25) à 85.59.

(*A suivre.*)

1) Ces nombres sont pris trop élevés à dessein, parce que les vraies valeurs de l'acide cyanhydrique et de l'ammoniaque ne me sont pas connues à l'état liquide. Calculé d'après les données de M.M. Dulong et Mascart pour l'état gazeux, on trouve (nd — 1) VM = 8.5 pour l'ammoniaque et 9.8 pour l'acide cyanhydrique. Les valeurs pour A seront donc plus basses encore.

Digitized by Google

198

Sur l'azoture de magnésium,

PAR M. A. SMITS.

FR. BRIEGLEB et A. GEUTHER [1]) ont été les premiers à démontrer que la poudre de magnésium, chauffée dans un courant d'ammoniaque sèche, y brûle en formant un azoture de magnésium. Leurs analyses indiquèrent pour le produit la composition suivante:

Mg	72.7	73.4	73.8	74.3 %
Az	27.3	26.6	26.2	25.7 %

Ensuite M. S. PASCHKOWEZKY [2]) le prépara de la même façon, et trouva pour deux échantillons qu'il croyait les plus purs:

Mg	70.63	70.93 %
Az	27.82	27.86 %

Comme je me suis occupé pendant quelque temps de ce sujet, je vais décrire sommairement mes expériences.

Préparation.

Le gaz ammoniac, préparé de la façon ordinaire par le chlorure d'ammonium et la chaux éteinte, passait d'abord par un flacon laveur, rempli de morceaux de soude caustique, puis par deux flacons avec de la chaux vive. Ainsi desséché il arrivait dans un tube de verre difficilement

---

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. 123.

2) Journ. f. pract. chemie 47.

Digitized by Google

fusible (d'une longueur de 60 cm., d'un diamètre intérieur de 14 m.m.), contenant sur les deux tiers de sa longueur une couche de poudre sèche de magnésium d'une épaisseur de 5 m.m. Le gaz ayant traversé ce tube, fut recueilli dans de l'eau pour qu'on pût observer le moment où il aurait complètement chassé l'air du tube, ce qui n'était le cas qu'après une heure et demie. Le tube qui se trouvait sur un fourneau à combustion fut ensuite lentement chauffé, en commençant par l'extrémité postérieure qui fut portée au rouge, pendant que le reste du tube n'atteignait pas cette température, pour ne pas avoir de réaction trop vive. Tout d'un coup le magnésium prend feu, là où il est le plus chauffé, et en très peu de temps la réaction se propage par la couche entière. La réaction étant terminée, je chauffais encore modérément le tube pendant un quart d'heure dans le courant d'ammoniaque, puis je le fis refroidir dans ce même courant. Tandis que le tube était encore chaud, je le mis en pièces et transportai son contenu aussi vite que possible dans de petits tubes desséchés qui furent scellés à la lampe; ceci est nécessaire, parce que l'azoture de magnésium est vite décomposé par l'humidité de l'air. Ainsi préparé cet azoture a une couleur jaune, et se laisse facilement réduire en poudre. En employant de l'azote au lieu du gaz ammoniac, on l'obtient aussi, mais la réaction n'est pas si complète.

Mélangé avec de l'oxyde de magnésium, on l'obtient en brûlant du magnésium dans un creuset, et en le remuant avec un fil de fer.

Les expériences suivantes servirent à la recherche quantitative de la réaction. La poudre de magnésium, séchée à la température ordinaire sur l'acide sulfurique, fut versée dans une nacelle en porcelaine qui, afin de pouvoir être pesée à l'abri de l'air, fut placée dans un tube en verre bouché à l'éméri. La nacelle, placée sur une lame de platine, fut transportée dans le tube à combustion et chauffée dans le courant d'ammoniaque.

Après la fin de l'expérience on laissa refroidir la nacelle

Digitized by Google

dans un exsiccateur, et on la pesa de nouveau avec les précautions indiquées.

Voici les résultats de deux expériences :

0.4742 gr. de Mg donnèrent 0.6628 gr. d'azoture = 71.55 °/₀ Mg;
0.5557 „ „ „ „ 0.7808 „ „ = 71.17 °/₀ „ .

On voit que la teneur en magnésium est un peu plus faible qu'elle ne devrait être selon la formule $Mg_3 Az_2$ qui exige 71.94 pour cent de Mg, ce qui s'explique par la formation d'une quantité minime de MgO aux dépens de SiO_2. On remarqua aussi que la nacelle était noircie là où elle avait été en contact avec le magnésium.

L'examen du magnésium, employé dans ces expériences, n'y fit découvrir d'autre impureté que du fer. Un dosage donna 0.75 °/₀ Fe.

L'expérience suivante avait pour but de rechercher, si le produit obtenu contenait de l'hydrogène.

Une nacelle contenant 0.8 gr. de mon produit fut placée dans un tube à combustion, par lequel passait un courant d'oxygène, purifié au moyen d'une lessive de potasse et séché par de l'acide sulfurique concentré. Après une demi-heure l'autre bout du tube fut relié à un tube en U contenant de l'acide sulfurique concentré et pesé d'avance. On chauffait ensuite le tube là où se trouvait la nacelle; bientôt une réaction eut lieu avec production de lumière, il se forma de l'oxyde de magnésium et il se dégagea principalement de l'azote.

Le tube contenant l'acide sulfurique ayant après l'expérience le même poids qu'avant, il en découle que le composé ne contient pas d'hydrogène.

Analyse.

L'azoture de magnésium, pesé dans un tube en verre, fut placé sous une cloche hermétiquement fermée, sous laquelle se trouvait aussi un verre contenant une quantité connue d'acide sulfurique normal. La vapeur d'eau qui s'en dégageait décomposa lentement l'azoture, tandis que l'ammoniaque

Digitized by Google

formée fut absorbée par l'acide sulfurique. Après quinze jours on ouvrit la cloche; le contenu du tube fut versé dans de l'eau, afin de rechercher s'il renfermait encore de l'azoture non décomposé; mais comme il ne produisit plus d'ammoniaque, la décomposition avait été complète.

L'oxyde de magnésium fut recueilli sur un filtre, séché, calciné, puis pesé.

On dosa ensuite l'acide sulfurique par une solution titrée de carbonate de sodium, en se servant de l'orange de méthyle comme indicateur. Ceci donna la quantité d'ammoniaque produite, par laquelle on calcula la quantité d'azote. Je trouvai pour deux échantillons différents, dont le premier fut analysé immédiatement après sa préparation, le second au contraire quelques jours après:

Mg	71.98	71.38 %
Az	27.88	27.61 %

Afin de pouvoir faire un dosage d'azote selon la méthode de Dumas, il fallait d'abord rechercher, si le gaz acide carbonique réagit sur l'azoture de magnésium à la température du rouge. Il paraît cependant que ce n'est pas le cas, puisqu'une nacelle remplie de l'azoture et exposée au rouge dans un courant d'acide carbonique ne changea pas de poids.

Pour expulser l'air du tube à combustion, je n'ai pas employé le bicarbonate de sodium, mais un courant d'acide carbonique obtenu de la façon ordinaire, lavé par une solution de bicarbonate, et séché par de l'acide sulfurique concentré contenu dans deux flacons laveurs. Cet acide carbonique cependant n'était pas complètement exempt d'air. En lui faisant traverser le tube pendant trois heures, je trouvais que le volume d'air qu'il entraîne est constant dans un certain temps; j'obtins par demi-heure 0.156 cc. d'air, réduit à 0° et 760 m.m. de pression.

En prenant 0.1514 gr. d'azoture de magnésium, j'obtins 37.2 c.c. de gaz, sous une pression de 746.2 m.m. à la température de 17°, ce qui fait après réduction à 0° et 760 m.m. (en

Digitized by Google

tenant compte de la tension maximum de la vapeur d'eau à cette température) 33.72 c.c. L'expérience ayant duré une heure et demie, il faut en déduire 0.47 c.c. d'air, donc il en reste 33.25 c.c. d'azote = 41.762 milligr. = 27.6 %.

J'ai donc trouvé:		calculé pour Mg_3Az_2:
71.98; 71.38	Mg	71.94
27.88; 27.61; 27.6	Az	28.06

Quoique, comme on sait, l'azoture de magnésium est décomposé immédiatement par l'eau avec dégagement d'une forte chaleur, il paraît cependant qu'il ne réagit pas toujours aussi facilement sur des corps qui contiennent de l'hydrogène lié à de l'oxygène. Briegleb trouva déjà, qu'il ne réagit pas sur l'alcool absolu, même à une température de 140—160° C, peu ou pas du tout sur l'acide sulfurique concentré à la température ordinaire, cependant bien en les chauffant.

Je n'ai vu aucune action avec la glycérine, ni avec l'acide oxalique en présence d'alcool absolu, bien une avec l'urée dans cette même circonstance.

Briegleb et Geuther ont démontré que l'azoture de magnésium réagit sur le gaz chlorhydrique sec et sur l'acide sulfhydrique, ainsi que sur le chlore, mais seulement lorsqu'on chauffe. Sur l'oxyde de carbone et sur l'acide carbonique il ne réagit qu'à des températures très élevées selon les équations:

$$6\,CO + 2\,Mg_3Az_2 = 6\,MgO + 2\,C + 4\,Cy$$

$$6\,CO_2 + 4\,Mg_3Az_2 = 12\,MgO + 2\,C + 6\,Cy + Az_2$$

J'ai trouvé encore que dans une solution alcoolique absolue d'azotate d'argent l'azoture de magnésium détermine immédiatement une séparation d'argent métallique.

En terminant j'adresse bien cordialement mes remerciements à M. le prof. Dr. H. C. Dibbits, sous les auspices duquel j'ai fait les expériences décrites.

Utrecht,
Juillet 1893.

Laboratoire de Chimie inorganique.

Digitized by Google

203

EXTRAITS.

Sur l'équilibre entre l'iodure plombico-potassique et sa solution aqueuse,

PAR M. F. A. H. SCHREINEMAKERS [1]).

Depuis la publication du mémoire dont nous avons donné un aperçu l'année passée [2]), M. C. H. HERTY, de Athens en Georgie (Etats Unis), a fixé l'attention de l'auteur sur le fait, que la composition de l'iodure plombico-potassique doit être exprimée par la formule $PbI_2 . KI . 2 H_2O$, et non pas par celle de M. DITTE, ou par celle qui a été adoptée dans le mémoire antérieur de l'auteur où paraissent deux molécules de KI sur une molécule de PbI_2.

M. SCHREINEMAKERS, en analysant de nouveau le sel double, confirma pleinement les résultats de M. HERTY.

Dans son mémoire antérieur il communiquait que le sel double n'abandonne son eau de cristallisation à 15° C qu'à une pression de vapeur équivalent à 3—4 m.m. de mercure. De nouvelles expériences plus exactes lui apprirent, que la pression de vapeur minimum, sous laquelle l'hydrate

1) Zeitschrift für physik. Chemie X, p. 467.

2) Ce Recueil T. XI, p. 160.

Digitized by Google

$PbI_2 . KI . 2 H_2O$ peut encore exister, équivaut à une pression de 3.6—3.7 m.m. de mercure à 15° C., mais en même temps il trouva que la perte en eau de cristallisation n'est pas complète; l'hydrate n'abandonne que $1^1/_2$ mol. d'eau; le reste ne s'échappe que sous une pression de vapeur de 0.5—0.0 m.m. de mercure à 15° C.

Ce fait mène à la conclusion que, si le sel double ne se décompose pas, il doit encore exister un autre hydrate $(PbI_2 . KI)_2 . H_2O$.

En outre l'auteur a encore exécuté quelques déterminations de la solubilité à diverses températures.

Nous ne suivrons pas l'auteur dans les détails sur les changements qui doivent être apportés dans les constructions graphiques et dans la représentation des faits, par suite de la correction quant à la composition de l'iodure plombico-potassique, et nous nous bornerons à communiquer les résultats définitifs auxquels arrive l'auteur. Les voici.

1°. Le sel double $PbI_2 . 2 KI . 2 H_2O$ n'a ni point de fusion, ni solubilité déterminés. Les seules solutions avec lesquelles il peut exister, sont celles où les proportions $\frac{KI}{PbI_2}$ sont plus grandes que dans le sel double.

2°. A des températures très élevées le sel double et la solution se décomposent sous formation d'un autre sel double, contenant $^1/_2$ H_2O, et dont on ne connaît pas la teneur relative en KI et PbI_2.

3°. Probablement il n'existe pas de température de transformation dans les deux parties constituantes pour aucun des deux sels doubles.

A. C. O.

Digitized by Google

Les hydrates du chlorure ferrique,

PAR M. H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM [1]).

Depuis le commencement de ce siècle on connait deux hydrates du chlorure ferrique, le composé de couleur orangée, reconnu en 1839 par M. MOHR et M. FRITSCHE comme un hydrate $Fe_2Cl_6 . 12 H_2O$, et un autre, rouge-brun, préparé par divers chimistes par une évaporation plus prolongée avec ou sans addition d'acide chlorhydrique. M.M. WITSTEIN et ORDWAY attribuèrent à ce composé un contenu en eau de cristallisation de 6 H_2O, tandis que M.M. FRITSCHE et GOBLEY représentaient la composition de l'hydrate par $Fe_2Cl_6 . 5 H_2O$.

M. BAKHUIS ROOZEBOOM a achevé dernièrement un examen approfondi et minutieux des divers hydrates, pouvant exister dans diverses circonstances, et a fait la découverte de deux nouveaux hydrates dont l'un contient 7 et l'autre 4 molécules d'eau sur une molécule de Fe_2Cl_6.

Nous allons donner un résumé des résultats obtenus par l'auteur.

I. Les hydrates et leur solubilité.

$Fe_2Cl_6 . 12 H_2O$. Ce composé s'obtient facilement à l'état pur en fondant avec précaution à quelques degrés au dessus du point de fusion le sel du commerce sans addition d'eau, et en faisant cristalliser la liqueur refroidie sans l'agiter. La cristallisation se fait lentement, et souvent on ne trouve après 24 heures que $^1/_5$—$^1/_{10}$ de la masse totale, séparé sous forme de cristaux verruqueux. On répète cette opération à diverses reprises, et l'on obtient de la sorte un sel tout à fait pur.

---

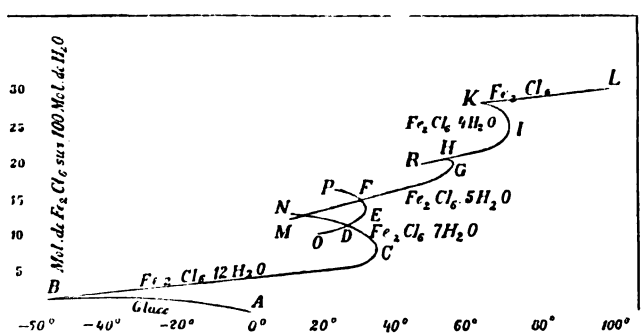
1) Zeitschrift für physikalische Chemie X, p. 477.

Digitized by Google

En déterminant la solubilité à une température déterminée et constante (diff. $\pm$ 0°.1), il faut avoir soin d'atteindre l'état d'équilibre par dissolution successive de l'hydrate (surtout aux basses températures), parce que l'équilibre s'établit encore beaucoup plus lentement, quand une partie de sel a été déposée après une sursaturation temporaire. Il va sans dire qu'il est de rigueur d'agiter continuellement la liqueur. La composition des solutions diverses fut trouvée en dosant le chlore selon la méthode de VOLHARD ou le fer à l'état de Fe_2O_3.

Le point de fusion des cristaux purs, difficile à déterminer à cause de la lenteur de la liquéfaction, est situé à $\pm$ 37° (avec une incertitude de quelques dizièmes de degré tout au plus).

La courbe de solubilité construite d'après les résultats des expériences (voyez : les tableaux à la fin de cet extrait) est représentée dans la figure suivante par BC.



$Fe_2Cl_6 . 5 H_2O$. Ce sel s'obtient facilement en évaporant sur le bain-marie environ la moitié de l'eau de cristallisation, contenue dans le sel fondu $Fe_2Cl_6 . 12 H_2O$.

Par le refroidissement à l'air ambiant on obtient la plus grande partie cristallisée en de beaux gros cristaux. Parce que l'évaporation amène la perte d'un peu d'acide chlorhydrique, il faut les recristalliser quelques fois en les fondant avec précaution, et en soumettant la liqueur à une cristal-

Digitized by Google

lisation fractionnée. La solubilité exprimée dans la figure par la courbe M F G (de 10° à 50°) s'accroît très régulièrement. Le point de fusion est situé à 56°, et peut être déterminé beaucoup plus exactement qu'avec l'hydrate à 12 H_2O.

Les cristaux sont orthorhombiques; on y observe surtout les facettes du doma, du prisme et de la pinacoïde, et un faible dichroïsme du jaune jusqu'au jaune brunâtre.

Fe_2Cl_6 . 7 H_2O. Les courbes B C (trouvée au début pour Fe_2Cl_6 . 12 H_2O) et M F G (pour Fe_2Cl_6 . 5 H_2O) sont très éloignées l'une de l'autre, tandis qu'elles ont cependant de commun un intervalle de température assez considérable.

L'auteur croyait d'abord que ce phénomène trouverait une explication dans le fait que, à partir du point de fusion, la courbe de solubilité pour l'hydrate à 12 H_2O aurait encore une seconde branche, correspondant à des températures plus basses mais à des concentrations plus fortes, et que cette branche couperait la courbe M F G quelque part. Le point d'intersection représente alors la température la plus basse pour les deux courbes, (exceptés les états instables), celle où la solution saturée se fige en donnant un mélange des deux hydrates qui, au cas présent, seraient les sels à 12 H_2O et à 5 H_2O.

Cette supposition était d'autant plus plausible, que des solutions saturées de Fe_2Cl_6 . 5 H_2O, refroidies au-dessous de 25°, se prenaient souvent en masse soit spontanément, soit par l'introduction de Fe_2Cl_6 . 12 H_2O, phénomène accompagné d'une élévation de température jusqu'à 30° tout au plus.

La détermination de la seconde branche (NDC) pour Fe_2Cl_6 . 12 H_2O (exécutée avec des solutions contenant moins de 12 H_2O et saturées avec de l'hydrate à 12 H_2O en agitant la liqueur avec un excès de ce composé), pour des températures situées entre 8° et le point de fusion, démontra que l'hypothèse émise était mal fondée. La courbe NDC ne coupe pas la courbe MFG à 30° mais à 27°.4, et la solidification des solutions saturées de l'hydrate à 5 H_2O ne s'explique donc pas par la présence du sel à 12 H_2O. Remar-

Digitized by Google

quons encore, que pendant les expériences citées les solutions préparées se figeaient toujours à la longue à la température ambiante, mais que souvent l'introduction de $Fe_2Cl_6 . 5 H_2O$ ne produisait aucun effet, et que les solutions correspondant aux points F et D contenaient l'une 6.66 mol. de H_2O, et l'autre 8.23 mol. de H_2O sur une molécule de Fe_2Cl_6.

Toutes ces circonstances menèrent à la conclusion, qu'il devait encore exister un troisième hydrate intermédiaire entre les hydrates connus, dont la courbe de solubilité couperait celle de $Fe_2Cl_6 . 12 H_2O$ en D et celle de $Fe_2Cl_6 . 5 H_2O$ en F.

L'auteur réussit en effet à prouver l'existence d'un tel hydrate à 7 H_2O en fondant ensemble des quantités des deux hydrates à 12 et 5 H_2O, de manière à obtenir une liqueur contenant un peu plus de chlorure anhydre que celle qui correspond au point D. Après que cette masse s'était cristallisée à la température ambiante, elle fut chauffée à une température située un peu au dessus de 27°.4. D'après la composition de la masse totale le sel à 12 H_2O devrait se détruire, mais probablement cela n'était pas le cas avec l'hydrate nouveau. En effet il resta un hydrate dont l'aspect, celui de tablettes minces, différait entièrement de celui des deux autres sels. Elles avaient une couleur jaune-brun, comme celle du soufre clinorhombique.

Dans la suite l'auteur prépara ce corps en quantité plus considérable en semant quelques-unes des lamelles décrites dans une liqueur refroidie, contenant environ $7^1/_2$ H_2O sur une molécule de Fe_2Cl_6. Par fusion de la masse cristallisée et par cristallisation fractionnée on purifia le corps en question, jusqu'à ce que le point de fusion restât constant à 32°5. L'analyse indiqua 7 mol. de H_2O (6.96 par la détermination de Fe_2O_3 et 7.02 par le dosage du chlore).

La détermination de quelques autres points de la courbe de solubilité prouva que celle-ci passait par les points D et F, quelle avait de même deux branches ODE et PFE qui se rencontraient au point de fusion. La première, pour

Digitized by Google

les liqueurs contenant plus de 7 H_2O, ne pouvait pas être étudiée à des températures au-dessous de 20°, parce qu'il se séparait alors de l'hydrate à 12 H_2O; la seconde, correspondant à des solutions plus pauvres en eau que l'hydrate, ne se laissait pas poursuivre au-delà de 25°, parce que la liqueur déposait de l'hydrate à 5 H_2O.

L'hydrate à 7 H_2O, clinorhombique, a un pouvoir de cristallisation tenant le milieu entre celui des deux hydrates connus. Les cristaux sont nettement formés, mais beaucoup plus petits que ceux de $Fe_2Cl_6 . 5 H_2O$; ils forment des agrégats fortement concrétionnés. Les cristaux microscopiques, quoique n'étant pas beaucoup plus foncés que ceux de l'hydrate à 12 H_2O, se distinguent cependant facilement à la lumière polarisée; en effet ils montrent un dichroïsme assez considérable, se manifestant par une variation de couleur entre le jaune et le bleu.

Dans des masses cristallines plus considérables la couleur devient assez foncée, de sorte qu'on pourrait les confondre avec $Fe_2Cl_6 . 5 H_2O$, surtout dans la solution saturée opaque. Mais en jetant un cristal dans l'eau, on y observe une couleur beaucoup plus claire.

L'hydrate à 7 H_2O diffère encore des autres sous le rapport de l'hygroscopicité. Tandis que les cristaux de $Fe_2Cl_6 . 12 H_2O$ restent longtemps inaltérés à la température ambiante, et que ceux de l'hydrate à 5 H_2O sont extrêmement déliquescents, ceux de l'hydrate nouveau se liquéfient lentement et se couvrent bientôt d'un enduit de $Fe_2Cl_6 . 12 H_2O$ qui empêche la déliquescence ultérieure.

$Fe_2Cl_6 . 4 H_2O$. Quand on fond de l'hydrate à 5 H_2O et qu'on y dissout du chlorure ferrique anhydre, on obtient bientôt après le refroidissement une masse granuleuse qui, purifiée selon la méthode indiquée ci-dessus et par un dosage aussi complet que possible, donne à l'analyse des chiffres correspondant à la formule $Fe_2Cl_6 . 4 H_2O$.

La température, à laquelle les nouveaux cristaux peuvent exister en présence de la solution, est d'autant plus élevée

Digitized by Google

qu'on a ajouté plus de Fe_2Cl_6. En refroidissant la solution les cristaux augmentent, mais à la fin la masse se fige, la température s'élève, et il se sépare des cristaux de l'hydrate à 5 H_2O en grande quantité. L'auteur a toujours observé ce phénomène à des températures situées au-dessous de 40°; parfois il se manifeste déjà à $\pm$ 50°. Le point de fusion du mélange se trouve à 55°. La solution correspond alors à la seconde branche de la courbe de solubilité de l'hydrate à 5 H_2O dont la partie stable est donc limitée par les points G et H. Au dessous de 55° l'hydrate à 4 H_2O se forme si rapidement, que l'auteur n'a pu déterminer d'autres points.

Le point de fusion de l'hydrate à 4 H_2O est situé à 73°.5. Les cristaux sont orthorhombiques, et montrent à la lumière polarisée un pléochroïsme entre le jaune et le brun. Ils se distinguent en outre de l'hydrate à 5 H_2O par leur teinte plus claire et rougeâtre. Les solutions de cet hydrate jusqu'au point de fusion sont représentées dans la figure par la courbe R H I.

En introduisant encore plus de Fe_2Cl_6 dans la solution, on obtient des liquides qui peuvent exister en présence de $Fe_2Cl_6 . 4 H_2O$ à des températures inférieures au point de fusion. Ces solutions correspondent à une seconde branche de la courbe de solubilité, que l'auteur a pu poursuivre depuis 73°.5 jusqu'à 66° (la courbe I K), et dans laquelle le contenu en Fe_2Cl_6 va en augmentant.

Au dessous de 66° on observe de nouveau une solidification totale, consistant dans la scission de la solution en $Fe_2Cl_6 . 4 H_2O$ et Fe_2Cl_6, accompagnée d'une élévation de température jusqu'à 66°.

Comme on pouvait s'y attendre, la courbe de solubilité de Fe_2Cl_6 rencontre à 66° la courbe de l'hydrate à 4 H_2O. La solution saturée de cet hydrate à 66° peut exister en présence de Fe_2Cl_6 et à des températures plus élevées, sa composition ne varie que très peu, de sorte que la courbe de solubilité pour le Fe_2Cl_6 anhydre a un parcours presque horizontal.

Digitized by Google

Au-dessous de 66° on devrait attendre de même la solidification d'un mélange avec l'hydrate $Fe_2Cl_6 . 4 H_2O$, mais celle-ci ne commence souvent qu'à 45°.

L'auteur n'a pas poursuivi le cours de la courbe K L au-delà de 100°, parce que la solution commence déjà à se décomposer à des températures plus basses en émettant du chlore libre, mais il a fait quelques expériences servant à compléter les courbes de solubilité pour des températures très basses. Il détermina la solubilité de l'hydrate à $12 H_2O$ jusqu'à — 40°, et de même les solutions qui sont en équilibre avec la glace à — 40°. Celles-ci sont représentées par la courbe A B. Il était cependant impossible de déterminer le point kryohydratique B, parce que l'équilibre entre l'hydrate et la solution ne s'accomplit qu'avec une lenteur excessive.

II. La forme des courbes de solubilité.

Les courbes de solubilité de tous les hydrates du chlorure ferrique consistent en deux branches qui se rencontrent au point de fusion, de sorte qu'à des températures situées au-dessous du point de fusion il peut exister deux solutions différentes, dont l'une contient plus et la seconde moins d'eau que l'hydrate solide.

Le premier cas, analogue à celui des hydrates nommés, a été rencontré par l'auteur dans ses recherches sur l'hydrate du chlorure calcique $CaCl_2 . 6 H_2O$ [1]), mais en appliquant une certaine théorie, donnée par M. Van der Waals, sur ses observations antérieures concernant les hydrates de gaz [2]), il avait déjà présagé la possibilité de l'existence, à côté d'hydrates de sels, de solutions contenant moins d'eau que ceux-ci.

L'auteur déduisit plus tard des observations de M. Engel,

---

1) Ce Recueil VIII, p. 7. (1889). Zeitschrift für physik. Chem. IV, p. 34.
2) Ce Recueil V, p. 407 (1886).

Digitized by Google

qu'un cas pareil devait se produire avec l'hydrate $ZnCl_2 . 3 H_2O$, et de ses propres recherches, qu'il devait se retrouver dans le bromure aluminique [1]). Il en est de même avec le phosphite sodique $NaH_2PO_3 . 2^1/_2 H_2O$, examiné par M. Amat [2]) et avec les hydrates $SO_3 . 5 H_2O$ et $SO_3 . 2 H_2O$, examinés par M. Pickering [3]), et avant lui par M.M. Pfaundler et Schnegg [4]). Les recherches de M. Stortenbeker [5]) sur les chlorures d'iode démontrèrent, que le phénomène observé se produisit pour des substances différant entièrement, quant à leur caractère chimique, des hydrates de sels.

Les recherches de l'auteur sur les hydrates du chlorure ferrique montrent que l'existence de solutions, plus pauvres en eau que l'hydrate coexistant, n'est pas aussi rare qu'on pourrait le croire.

Le seul point qui ait donné lieu à la discussion, c'est la manière dont les deux branches de la courbe se rencontrent dans le point de fusion. Dans ses recherches sur le hexahydrate du chlorure calcique, l'auteur les avait représentées par une courbe continue; M. Le Chatelier croyait au contraire que les deux branches se coupaient à angle aigu dans le point de fusion. L'auteur rappelle que la question n'a pas été précisément décidée, et qu'il dépend beaucoup de l'échelle employée, si la figure donnera une intersection à angle aigu ou une courbure. La conclusion qu'on devra admettre un changement continu dans la courbure plutôt qu'une intersection, a été tirée par l'auteur d'une formule thermodynamique de M. Van der Waals, exigeant une tangente verticale au point de fusion.

M. Le Chatelier avait fait quelques remarques à l'égard

---

1) Ce Recueil VIII, p. 268 (1889).
2) Ann. de Chim. et de Phys. Nov. 1891.
3) Journ. Chem. Soc. 57, p. 338 (1890).
4) Wiener Sitzungsber. 71, 382.
5) Ce Recueil VII, p. 152. Zeitschrift für physik. Chem. III, p. 11 (1888).

Digitized by Google

de cette formule; elles ont été réfutées tant par l'auteur que par des considérations théoriques de M. LORENTZ [1]).

M. ROOZEBOOM admet donc comme finalement démontrée la transition continue des deux branches de la courbe de solubilité au point de fusion.

III. Aperçu des courbes représentant les équilibres stables et instables. Sursaturation.

Dans cette partie de son mémoire l'auteur résume les résultats obtenus dans ses recherches, discute plus amplement la signification de la courbe continue de la figure, des points B, D, F, H et K, et de ces parties des courbes qui représentent un équilibre instable et où on a par conséquent affaire à des états divers de sursaturation, comme il les a constatés dans ses recherches sur le chlorure calcique [2]). En partant des chiffres contenus dans les tableaux sur la solubilité des divers hydrates, il arrive à la conclusion qu'aux températures, correspondant aux points B, D, F, H, K, on pourra attendre les transitions suivantes — pourvu qu'un état de sursaturation soit exclu:

en B : 24.4 H_2O (Glace) + (Fe_2Cl_6 . 12 H_2O) $\rightleftarrows$ Fe_2Cl_6 $\approx$ 36.4 H_2O),
„ D : (Fe_2Cl_6 . 12 H_2O) + 3.06 (Fe_2Cl_6 . 7 H_2O) $\rightleftarrows$ 4.06 (Fe_2Cl_6 $\approx$ 8.23 H_2O),
„ F : 4.14 (Fe_2Cl_6 . 7 H_2O) + (Fe_2Cl_6 . 5 H_2O) $\rightleftarrows$ 5.14 (Fe_2Cl_6 $\approx$ 6 61 H_2O),
„ H : 11.5 (Fe_2Cl_6 . 5 H_2O) + (Fe_2Cl_6 . 4 H_2O) $\rightleftarrows$ 12.5 (Fe_2Cl_6 $\approx$ 4.92 H_2O).
„ K : 6 (Fe_2Cl_6 . 4 H_2O) + Fe_2Cl_6 $\rightleftarrows$ 7 (Fe_2Cl_6 $\approx$ 3.43 H_2O).

Il est donc clair, que par un refroidissement continuel on arrivera toujours à une de ces températures de solidification complète, excepté le cas où la solution a exactement la composition d'un des hydrates. En général on observera

---

1) Dans le mémoire de M. STORTENBEKER, Zeitschrift für physik. Chem. X, p. 94 et suiv.

2) Ce Recueil VIII, p. 36 et suiv. Zeitschrift für physik. Chem. IV, p. 39.

Digitized by Google

qu'il se sépare successivement divers hydrates solides de composition diverse; si la solution primitive avait une composition correspondant à un des points finaux des courbes, la solidification commencera et finira à la température qui y correspond; enfin, si le liquide avait la composition d'un des hydrates, il se solidifiera totalement au point de fusion de ce composé.

Quant aux solutions instables, il est à remarquer qu'elles peuvent être sursaturées par rapport à plusieurs hydrates — qu'elles peuvent être en équilibre avec un certain hydrate, mais sursaturées par rapport à un autre; il y en aura qui se solidifieront en partie après cessation de l'état de sursaturation, d'autres qui se concréteront totalement. On pourra se rendre compte de la manière dont se comportera une telle solution, en considérant la position du point, représentant une solution donnée à une température déterminée, par rapport à la position des parties des courbes qui représentent les équilibres stables et instables.

L'auteur en donne un exemple en discutant amplement les courbes P E O et N C B, et les divers plans qui sont limités par leur intersection.

Cependant la question, si les divers états possibles d'équilibre instable sont en effet réalisables, ne peut être décidée que par l'expérience, parce que la séparation d'un corps solide dépend de plusieurs éventualités.

Ainsi par exemple M. Roozeboom remarque que l'hydrate à 7 H_2O ne se forme que difficilement. Par suite de cette circonstance, il a pu poursuivre les courbes FM et DN pour les hydrates à 5 et à 12 H_2O assez loin pour pouvoir constater, qu'elles se rencontrent encore à environ 15° dans un point, correspondant à une composition représentée par 100 H_2O ≈ 13.3 Fe_2Cl_6. Il s'en suit que les hydrates à 5 et 12 H_2O peuvent exister en présence d'une telle solution, que celle-ci doit se concréter au-dessous de 15° en produisant un mélange des deux hydrates, et que ceux-ci, au contraire, doivent former un liquide au-dessus de 15°, fait

Digitized by Google

observé en effet par M. Fritsche. C'est le premier exemple, que deux hydrates qui ne se suivent pas dans la série peuvent exister à côté d'une solution. M. Fritsche tira de ce fait la conclusion erronée qu'il n'existait pas d'hydrate intermédiaire entre les composés à 5 et 12 H_2O.

A la fin de ce chapitre, M. Roozeboom déclare rétracter la définition donnée par lui du phénomène de sursaturation [1]), et accepte celle de M. Budde [2]) qui lui semble plus précise, et qui se formule comme il suit: „Une solution est „sursaturée par rapport à un corps solide déterminé, quand, „étant en contact avec celui-ci, elle en dépose encore da„vantage. Une telle solution contient donc plus de substance „dissoute que la solution saturée, quand celle-ci contient à „la même température plus d'eau que le corps solide."

IV. Pressions de vapeur.

Pour avoir une connaissance complète des équilibres, il resterait encore à faire une recherche sur les pressions de vapeur exercées par les divers systèmes. L'auteur n'a pas fait d'expériences détaillées à ce sujet, et s'est borné à faire quelques déterminations à 15°. Cependant on pourrait déduire le cours schématique des courbes, représentant les pressions de vapeur, d'après les résultats obtenus dans la recherche sur les hydrates du chlorure calcique; seulement l'image générale serait beaucoup plus compliquée à cause de l'existence des nombreux hydrates du chlorure ferrique.

L'auteur en donne un exemple en considérant ce qui se passera avec une solution étendue de chlorure ferrique, quand celle-ci perd continuellement de l'eau à une température constante de 15°.

Au début la pression de vapeur de la solution ne différera pas sensiblement de celle de l'eau pure, mais elle di-

---

1) Ce Recueil VIII, p. 36; Zeitschrift für physik. Chem. IV, p. 40.
2) Naturw. Rundschau 1892, p. 82.

Digitized by Google

minuera continuellement à mesure que la liqueur se concentre, jusqu'à ce que celle-ci ait atteint la composition qui correspond au point de la courbe BC pour 15°; alors il se sépare du chlorure ferrique à 12 H_2O, et la pression de vapeur restera constante jusqu'à ce que la solution ait disparu par évaporation, et qu'il ne reste que l'hydrate nommé.

Dès lors on peut diminuer la pression, sans que l'hydrate solide perde de l'eau, jusqu'à ce qu'on ait atteint la pression d'équilibre du mélange des hydrates à 12 et 7 H_2O. Dès que la pression autour du sel Fe_2Cl_6 . 12 H_2O s'abaisse au-dessous de cette limite, il se transformera en Fe_2Cl_6 . 7 H_2O. Durant cette période de transition la pression restera de nouveau constante. Puis la pression diminue de nouveau jusqu'à une certaine limite où il se forme de l'hydrate à 5 H_2O, et ainsi de suite jusqu'à ce que l'on ait obtenu de l'hydrate à 4 H_2O, et finalement du chlorure ferrique anhydre.

L'auteur a déterminé ces limites de pression en plaçant des verres de montre, remplis de solution, sous des exsiccateurs en présence d'acide sulfurique de diverse concentration; la température du local fut maintenue constante de 15°—16°. On trouva bientôt la concentration où l'on n'observe ni absorption ni perte d'eau, et par conséquent la pression de vapeur de l'acide sulfurique qui égale celle du système examiné.

Voici les résultats:

Systèmes.	Pression de vapeur à 15°.
Première solution saturée de Fe_2Cl_6 . 12 H_2O	6.0 m.m. (de mercure).
„ „ „ „ Fe_2Cl_6 . 7 H_2O	2.3 „ „
Mélange solide des deux hydrates	1.8 „ „
Seconde solution saturée de Fe_2Cl_6 . 12 H_2O	1.4 „ „
„ „ „ „ Fe_2Cl_6 . 5 H_2O	1.3 „ „

M. Roozeboom observa dans le cours de ces expériences,

Digitized by Google

que le sel solide $Fe_2Cl_6 . 12 H_2O$ ne se transformait pas directement, par perte d'eau, en $Fe_2Cl_6 . 7 H_2O$, mais que la masse se liquéfiait par la formation de la seconde solution saturée (pression = 1.4 m.m.). Une fois cette solution se transforma après quelque temps en un mélange stable des deux hydrates à 12 et à 7 H_2O, tandis que la pression de vapeur monta jusqu'à 2.3 m.m.. Une autre fois le sel $Fe_2Cl_6 . 12 H_2O$ se liquéfia totalement, et immédiatement après du sel à 5 H_2O commença à se déposer. Ce phénomène s'explique par le fait, que le contenu en Fe_2Cl_6 de la seconde solution de l'hydrate à 12 H_2O est presque égal à celui de la première solution de l'hydrate à 5 H_2O. En accord avec ce fait les pressions de vapeur des deux solutions sont presque égales.

Remarquons enfin qu'à la température ambiante le sel à 5 H_2O ne perd plus d'eau, même quand il se trouve en présence d'acide sulfurique concentré durant plusieurs semaines.

V. Chaleurs de dissolution.

M. Roozeboom a exécuté quelques expériences sur la chaleur de dissolution des hydrates à 12, 7 et 5 H_2O. Il constata que les valeurs, positives pour les solutions faibles, décroissent à mesure que la concentration augmente, et finissent par devenir négatives. La chaleur de dissolution dans la solution saturée a toujours une valeur négative. Ce fait, comme l'exige la thermodynamique, est en harmonie parfaite avec celui que la solubilité augmente par élévation de température.

Digitized by Google

Composition des solutions saturées.

n′ = nombre de mol. de FeC_2l_6 sur 100 mol. de H_2O.
n″ = „ „ „ de H_2O „ 1 „ de Fe_2Cl_6.

Glace.

t.	n′.	n″.
0°	0	∞
— 10°	1.00	100
— 20°.5	1.64	61
— 27°.5	1.90	52.6
— 40°	2.37	42.2
± - 55°	± 2.75	± 36.4

Fe_2Cl_6 . 5 H_2O.

t.	n′.	n″.
12°	12.87	7.77
20°	13.95	7.17
27°	14.85	6.73
30°	15.12	6.61
35°	15.64	6.40
50°	17.50	5.71
55°	19.15	5.22
56°	20.00	5.00
55°	20.32	4.92

Fe_2Cl_6 . 12 H_2O.

t.	n′.	n″.
— 55°	± 2.75	± 36.4
— 41°	2.81	35.6
— 27°	2.98	33.6
0°	4.13	24.2
10°	4.54	22.0
20°	5.10	19.6
30°	5.93	16.9
35°	6.78	14.8
36°5	7.93	12.6
37°	8.33	12.0
36°	9.29	10.8
33°	10.45	9.57
30°	11.20	8.92
27°.4	12.15	8.23
20°	12.83	7.80
10°	13.20	7.57
8°	13.70	7.30

Fe_2Cl_6 . 7 H_2O.

t.	n′.	n″.
20°	11.35	8.81
27°.4	12.15	8.23
32°	13.55	7.38
32°.5	14.29	7.00
30°	15.12	6.61
25°	15.54	6.47

Fe_2Cl_6 . 4 H_2O.

t.	n′.	n″.
50°	19.96	5.01
55°	20.32	4.92
60°	20.70	4.88
69°	21.53	4.64
72°.5	23.35	4.28
73°.5	25.00	4.00
72°.5	26.15	3.82
70°	27.90	3.58
66°	29.20	3.43

Fe_2Cl_6 anhydre.

t.	n′.	n″.
66°	29.20	3.43
70°	29.42	3.40
75°	28.92	3.46
80°	29.20	3.43
100°	29.75	3.33

A. C. O.

Digitized by Google

Contributions à la connaissance de l'isomorphisme,

PAR M. J. W. RETGERS [1]).

XVI.

L'isomorphisme des ferrates et des sulfates, séléniates, etc.

D'après les recherches de M.M. FRÉMY et ROSE les ferrates ont la même composition que les sulfates, séléniates, etc. M. RETGERS a tâché de décider, s'il existe un isomorphisme direct des ferrates avec les sulfates et d'autres sels du même groupe isomorphe, ou si ces composés se comportent comme les tellurates et les uranates qui, comme on le sait, offrent une divergence sous ce rapport avec le groupe assez étendu des sulfates, séléniates, chromates, tungstates et molybdates.

A cet effet l'auteur a employé la méthode qui consiste dans la formation de cristaux mixtes colorés; en effet la couleur foncée des ferrates se prête très bien à des expériences de ce genre, tandis qu'au contraire la petitesse extrême des cristaux du ferrate potassique ne permet pas de mesurer les angles des cristaux, et d'en déduire des conclusions concernant l'existence de l'isomorphisme.

Pour la préparation du ferrate potassique l'auteur a suivi la méthode de FRÉMY, consistant à faire passer un courant de chlore par une solution concentré de potasse caustique, tenant en suspension de l'hydroxyde ferrique. On obtient bientôt une solution rouge-foncé de ferrate potassique assez stable. On n'a pas réussi à obtenir le sel en cristaux quelque peu volumineux; en évaporant la solution rouge sur un porte-objet, il se dépose à l'état de prismes ou de pyramides microscopiques.

---

1) Zeitschrift für physikalische Chemie X, p. 529.

Digitized by Google

Les résultats, obtenus dans ces expériences sur la formation de cristaux mixtes colorés, furent très satisfaisants, et démontrèrent l'isomorphisme du ferrate potassique avec le sulfate potassique et d'autres sels analogues.

Sulfate potassique. Formation de cristaux assez stables rosés, avec une teinte brunâtre, de sorte que la couleur est parfois plutôt d'un rouge vinâtre. La teinte varie, selon la quantité de ferrate, du rose jusqu'à l'absence totale de couleur. La forme des cristaux mixtes est celle du sulfate potassique; l'auteur n'a pu constater le phénomème du dichroïsme ou de l'absorption.

Séléniate potassique. Mêmes phénomènes. Les cristaux mixtes ont une teinte plus foncée que ceux qu'on produit avec le sulfate.

Chromate potassique. Cristaux de couleur brun-foncé assez intense dans les individus quelque peu volumineux.

Tungstate et molybdate potassiques. La formation de cristaux mixtes ne réussit pas aussi facilement qu'avec les sels précédents, à cause de la déliquescence de K_2TuO_4 et de K_2MoO_4, et de la tendance du ferrate potassique à se décomposer à l'évaporation. La meilleure manière de parvenir au but, c'est de dissoudre beaucoup de tungstate ou de molybdate dans le ferrate, préparé avec une lessive potassique très concentrée, et d'évaporer sur un porte-objet à une température peu élevée (40°—50° C.). De temps à temps on transporte le porte-objet sous le microscope pour se convaincre si les cristaux mixtes se sont formés. L'auteur obtint de la sorte presque toujours des aiguilles déliées en employant le molybdate; une fois seulement il réussit à obtenir des aiguilles distinctement colorées par l'emploi du tungstate.

Manganate potassique. L'auteur ne fit pas d'expérience avec ce sel, parce que les deux sels K_2MnO_4 et K_2FeO_4 sont trop foncés.

Tellurate potassique. Résultat toujours négatif; les cristaux du tellurate se séparent toujours totalement

Digitized by Google

incolores. Le tellurate potassique n'est donc pas isomorphe avec le sulfate correspondant.

XVII.

L'isomorphisme des tellurates et des osmiates.

L'absence de l'isomorphisme des tellurates avec les sulfates, séléniates etc., la différence entre la forme cristalline des tellurates et des autres sels nommés, enfin les idées, déjà énoncées [1]) par l'auteur sur la place occupée par le tellure dans le système naturel des éléments, ont induit l'auteur à faire des recherches sur l'isomorphisme des tellurates avec les osmiates et les ruthéniates.

En dissolvant le tellurate et l'osmiate potassiques dans une lessive concentrée et chaude de potasse, et en abandonnant la liqueur à la cristallisation spontanée, il put se convaincre, à l'aide du microscope, que, à côté des cristaux rose-foncé de l'osmiate, il s'était déposé des tablettes rectangulaires de la même forme que celles du tellurate pur, mais présentant faiblement un dichroïsme du brun jusqu'au jaune brunâtre, et des teintes brunâtres très variées même dans un seul individu. Il est donc évident qu'on a affaire ici à la formation de cristaux mixtes.

Doit-on admettre uu isomorphisme direct ou l'existence de l'isodimorphisme entre les deux sels mis en présence l'un de l'autre?

La question ne peut être décidée sans mesures cristallographiques; celles-ci cependant sont inexécutables, à cause de la petitesse des cristaux; l'examen microscopique ne suffit pas pour arriver à quelque résultat positif. Quoique

---

1) Ce Recueil XI, p. 307—309.

Digitized by Google

l'aspect des cristaux des deux sels soit assez différent, l'auteur, en se basant sur leurs propriétés optiques, croit devoir admettre qu'ils sont orthorhombiques tous les deux, et qu'il y a isomorphisme direct entre l'osmiate et le tellurate.

Quoiqu'il semble étrange que la couleur des cristaux mixtes soit brunâtre et non pas rosée comme on devrait s'y attendre, le phénomène n'a rien qui doive étonner; en effet, il est notoire qu'en général la teinte d'un mélange isomorphe diffère plus ou moins de celle du sel coloré isolé, prenant part à la formation des cristaux mixtes. On observe le phénomène dans les mélanges isomorphes de K_2MnO_4 et K_2SO_4 (qui sont bleus et non pas verts), plus fortement encore dans ceux de K_2CrO_4 et K_2FeO_4, etc.

On pourrait tirer un argument important contre l'isomorphisme des sels examinés de la teneur différente en eau de cristallisation. Selon M. Frémy, la composition de l'osmiate potassique est exprimée par la formule $K_2OsO_4 + 2$ aq, tandis que Berzélius trouva pour le tellurate la composition correspondant à $K_2TeO_4 + 5$ aq.

M. Retgers a levé cette difficulté en démontrant que, selon le degré d'alcalinité de la solution, le sel se dépose sous forme de cristaux faiblement réfringents ayant la composition $K_2TeO_4 + 5$ aq., ou fortement réfringents contenant 2 moléc. d'eau sur une molécule de K_2Teo_4. Il est probable que c'est le dernier sel qui s'associe à l'osmiate dans les formations mixtes.

Il est à remarquer que le tellurate nommé ne se dépose jamais à l'état anhydre, même d'une lessive potassique chaude et concentrée.

Des expériences avec des solutions mélangées d'osmiate potassique et de sulfate ou séléniate potassique donnèrent pour résultat, qu'il ne se forme pas de mélange isomorphe; il en est de même du ruthéniate potassique.

Le résultat fut encore négatif, quand on faisait cristalliser des mélanges de ruthéniate et d'osmiate potassiques dans une liqueur alcaline.

Digitized by Google

Il est donc clair que, malgré l'analogie de composition chimique, les ruthéniates occupent, sous le rapport de l'isomorphisme, une place isolée.

Remarquons enfin que les expériences avec l'iridate, le cuprate, le thalliate et le bismuthate potassiques ne donnèrent aucun résultat positif.

XVIII.

Appendice au Chapitre X [1]).

M. Retgers rappelle à l'égard du chromate ammonique $(AzH_4)_2CrO_4$, qu'il a nié dans un mémoire antérieur [2]) l'isomorphisme de ce sel réputé comme orthorhombique avec le sulfate sodique anhydre, et avec les sels K_2SO_4, K_2CrO_4, etc.

Or M. Muthmann, en examinant de beaux cristaux du chromate ammonique, préparés par M.M. Jäger et Krüss, démontra que le sel est monoclinique et non pas orthorhombique, et M. Wyrouboff lui-même qui avait donné au sel en question une place dans le système orthorhombique, confirma les résultats de M. Muthmann.

L'auteur appuie sur le fait que la découverte de M. Muthmann est en parfait accord avec les vues énoncées par lui, et fixe de nouveau l'attention sur le danger qu'on encourt en voulant déduire l'existence de l'isomorphisme d'une analogie des angles de deux cristaux, comme l'a fait M. Wyrouboff par rapport aux composés $(AzH_4)_2CrO_4$ en Na_2SO_4.

Quant à la relation qui existe entre le chromate ammonique et le sulfate ammonique, il est clair, d'après la décou-

1) Ce Recueil, T. X, p. 242. Zeitschrift für physik. Chem. VIII, p. 24 (1891).
2) Ce Recueil, T. X, p. 245. Zeitschrift für physik. Chem. VIII, p. 40 (1891).

Digitized by Google

verte de M. MUTHMANN, qu'il ne peut être question d'un isomorphisme direct entre ces deux sels.

Cependant ces deux sels sont isodimorphes, comme on devrait s'y attendre. M. WYROUBOFF examina les cristaux mixtes, contenant les deux composés, et trouva que les mélanges de 0—51 p. c. de $(AzH_4)_2CrO_4$ sont orthorhombiques, tandis que ceux qui contenaient de 86 jusqu'à 100 p. c. de $(AzH_4)_2CrO_4$ sont monocliniques. Il y a donc encore ici (comme en général dans les séries des mélanges isodimorphes) une grande lacune.

M. WYROUBOFF, en se basant sur l'analogie d'un seul angle des cristaux et sur des accolements parallèles des deux sels, admet l'analogie cristallographique du chromate avec le sulfate ammonique.

M. RETGERS discute amplement cette question; nous ne nous arrêterons pas à sa polémique contre les vues du minéralogiste russe, et nous nous bornerons à dire que l'auteur n'est pas du tout d'accord avec la manière dont M. WYROUBOFF tâche de démontrer la connexion minéralogique entre les deux sels nommés.

Par contre il attache une grande valeur à la grande analogie de forme entre le chromate, le séléniate et le molybdate ammonique, analogie signalée par M. WYROUBOFF dans son mémoire. En effet la concordance de l'aspect extérieur et des angles des cristaux est si frappante, qu'on admettra sans hésiter l'existence de l'isomorphisme entre les trois sels cités.

A la fin de ce chapitre M. RETGERS donne le tableau suivant des sulfates, séléniates etc. de métaux du groupe du potassium, modifié d'après les découvertes de ces derniers temps, et remplaçant le tableau donné dans un mémoire antérieur de l'auteur [1]).

1) Ce Recueil, T. X, p. 247. Zeitschrift für phys. Chem. VIII, p. 54.

Digitized by Google

Composition.	Système cristallin et proportion des axes.
	Orthorhombiques (pseudo-hexagonales).
K_2SO_4	0.5727 : 1 : 0.7464 (Mitscherlich).
$(AzH_4)_2SO_4$.	0.5643 : 1 : 0.7310 (Mitscherlich).
Rb_2SO_4 . . .	0.578 : 1 : 0.747 (Bunsen).
Cs_2SO_4 . . .	
Tl_2SO_4	0 5539 : 1 : 0.7319 (v. Lang).
K_2SeO_4 . . .	0.5695 : 1 : 0.7297 (Mitscherlich).
Rb_2SeO_4 . . .	
Cs_2SeO_4 . . .	
Tl_2SeO_4 . . .	
K_2CrO_4 . . .	0.5638 : 1 : 0.757 (Mitscherlich).
Rb_2CrO_4 . . .	
Cs_2CrO_4 . . .	
K_2MnO_4 . . .	0.5638 : 1 : 0.757 (Mitscherlich).
Rb_2MnO_4 . .	
Cs_2MnO_4 . .	
K_2WO_4 . . .	
K_2MoO_4 . . .	
K_2FeO_4 . . .	
	Monocliniques.
$(AzH_4)_2SeO_4$.	1.758 : 1 : 1.206 β : 77°15′ (Topsoë).
$(AzH_4)_2CrO_4$.	1.815 : 1 : 1.222 β : 77°41′ (Muthmann).
$(AzH_4)_2MoO_4$	1.757 : 1 : 1.206 β : 80°7′ (Marignac).
Tl_2CrO_4 . . .	Probablement orthorhombique.

Quant au chromate sodique et aux deux hydrates à 2 et à 4 H_2O, l'auteur reçut un échantillon du dernier composé de M. Wyrouboff et y trouva de même 4 H_2O.

Les sulfotungstates et sulfomolybdates potassiques et ammoniques.

Dans un appendice au chapitre XVIII l'auteur fixe l'attention sur l'isomorphisme des sels nommés, cristallisant dans le système orthorhombique et paraissant sous forme de cristaux analogues, dont les rapports axiaux sont à peu près les mêmes, comme le montre l'aperçu suivant:

K_2WS_4. . . . a : b : c = 0.7495 : 1 : 0.5665 (Kalkowsky).
$(AzH_4)_2WS_4$. a : b : c = 0.7783 : 1 : 0.5675 (Vater).
$(AzH_4)_2MoS_4$ a : b : c = 0.7845 : 1 : 0.5692 (Haushofer).

Digitized by Google

M. VATER démontra en outre, il y a quelques années [1]), que le sulfotungstate ammonique de couleur orangé clair devient rouge foncé par l'association d'une petite quantité de sulfomolybdate ammonique.

Ce fait induisit l'auteur à rechercher si le sulfomolybdate potassique se combinait avec le sulfate potassique pour former des cristaux mixtes. Ses expériences exécutées suivant la méthode de coloration ne donnèrent cependant aucun résultat. Il en était de même, quand il employait les sels correspondants ammoniques.

L'auteur remarque enfin, que les oxysulfotungstates et oxysulfomolybdates potassiques sont bien véritablement des composés chimiques définis à proportion invariable de soufre et d'oxygène, et que, par conséquent, il ne peut pas être question de l'existence de l'isomorphisme entre ces sels.

XIX.

Les cristaux mixtes du salmiac et du chlorure ferrique.

M. BAKHUIS ROOZEBOOM trouva [2]) que la substance qui se mélange au chlorure ammonique pour former les cubes jaune-brunâtre qui se déposent dans une solution de salmiac, contenant du chlorure ferrique, est le sel $Fe_2Cl_6 . 7$ aq. et non pas le sel double $4\ AzH_4Cl + Fe_2Cl_6 + 2$ aq., comme l'avaient supposé M.M. LEHMANN et RETGERS. Il admet que les cubes colorés sont des cristaux mixtes, contenant une modification de l'hydrate cité, et appartenant au système régulier.

M. RETGERS n'est pas du même avis. Il rappelle que le

1) Zeitschr. für Krystall., **10**, p. 393.

2) Ce Recueil, T. XII, p. 37. Zeitschrift für physik. Chem. X. p. 145.

Digitized by Google

salmiac se mélange de même avec des bichlorures, de nature et de forme cristalline très différente, pour former des cubes à double réfraction très forte. Ce fait isolé, qu'on ne retrouve presque pas dans d'autres corps analogues, lui semble une anomalie.

L'auteur trouve en outre un argument contre l'explication de M. Roozeboom dans la double réfraction et le dichroïsme très considérables des cubes colorés, surpassant de beaucoup l'intensité des mêmes phénomènes dans de véritables cristaux mixtes. M. Retgers revient sur la question, et tâche de réfuter quelques arguments qu'on a cité à l'appui de la présence d'un hydrate de chlorure ferrique régulier dans les cristaux mixtes.

De même que M. Roozeboom, l'auteur constata que les cubes biréfringents deviennent bientôt isotropes. M. Roozeboom explique ce phénomène ou par le fait que la double réfraction, observée au début, est causée par une tension intérieure, ou en admettant que l'hydrate $Fe_2Cl_6 . 7 H_2O$, monoclinique au début, se transforme après quelque temps à la température ambiante dans la modification régulière.

M. Retgers remarque là-dessus : 1°. qu'on ne connaît point d'exemples, qu'une des parties constituantes d'un mélange isomorphe passe de l'état stable à l'état instable ; l'inverse a toujours lieu, comme on peut l'observer dans la transformation du soufre monoclinique, de l'acide arsénieux vitreux, de l'iodure mercurique jaune, etc. ; 2°. qu'on n'a observé aucun cas où la tension intérieure et la double réfraction, dues à la formation de véritables mélanges isomorphes, disparaissent à la température ambiante ; au contraire, ces cristaux mixtes réguliers, présentant des anomalies optiques, persistent indéfiniment dans leur état primitif ; M. Brauns, autorité compétente au sujet des anomalies optiques, assure que, un seul cas mal étudié excepté, tous les cristaux réguliers anormaux, obtenus par lui par mélange isomorphe, ont conservé leur double réfraction après plusieurs années.

L'auteur explique la disparition remarquable de la double

Digitized by Google

réfraction dans les cubes de salmiac ferrifères, pendant laquelle ceux-ci se ternissent ordinairement, de la manière suivante.

Au début des particules du chlorure ferrique hydraté double réfringent se rangent parmi les molécules de salmiac. L'équilibre instable entre les deux sels, se trouvant en contact intime, ne peut durer. Il se forme bientôt du sel double à 2 H_2O et 5 mol. de H_2O sont éliminées. Cette eau favorise la propagation de la transformation chimique. La formation d'agrégats irréguliers de molécules du sel double donne lieu à la perte de la double réfraction et au trouble laiteux des cubes.

Quant au phénomène décrit par M. Roozeboom, c'est à dire l'existence de cubes centraux isotropes dans les cubes de salmiac, entourés d'une marge divisée en secteurs, M. Retgers n'y attache aucune valeur décisive.

A la fin l'auteur remarque, que les cristaux mixtes du salmiac avec $FeCl_2$, $NiCl_2$, $CoCl_2$ etc. montrent de même la perte rapide de la double réfraction, accompagnée de l'apparition d'un trouble laiteux.

A. C. O.

L'iodure de méthylène comme dissolvant,

par M. J. W. RETGERS [1]).

M. Retgers a observé que l'iodure mercurique se dissout aisément dans l'iodure de méthylène CH_2J_2, liquide très dense (poids spéc. 3.338), employé souvent, d'une part,

1) La solubilité de HgJ_2 dans le CH_2J_2. Zeitschr. f. anorg. Ch. III, p. 252. — La solubilité de quelques iodures métalliques et de quelques métalloïdes dans le CH_2J_2. Ibid. III, p. 343.

Digitized by Google

dans le but de séparer mécaniquement les mélanges de corps de poids spécifiques différents (p. e. en minéralogie); d'autre part, quand il s'agit de déterminer les poids spécifiques de très petites particules de corps solides.

La solubilité du HgJ_2 augmente considérablement avec l'élévation de la température:

à 180°	100 p.	CH_2J_2	dissolvent	58	p. d.	HgJ_2
à 100°	„	„	„	16.6	„	„
à 15°	„	„	„	2.5	„	„

Au refroidissement le HgJ_2 se dépose en forme de grandes aiguilles jaunes qui peuvent se transformer spontanément en HgJ_2 rouge. A une température plus basse le sel cristallise en forme de cristaux quadratiques rouges.

En poursuivant ces recherches M. Retgers a déterminé d'abord la solubilité de quelques autres iodures dans le même dissolvant:

à 10°	100 p.	de CH_2J_2	dissolvent	22.9	p.d.	SnJ_4.	p.sp. d.l. sol.	3.481
à 12°	„	„	„	17.4	„	AsJ_3	„ „ „ „	3.449
à 12°	„	„	„	11.3	„	SbJ_3	„ „ „ „	3.453
à 12°	„	„	„	0.15	„	BiJ_3	„ „ „ „	3.340

La solubilité des trois premiers iodures est plus notable à une température élevée. Au refroidissement les corps se déposent en forme de beaux cristaux. On peut poser comme règle générale, que la solubilité des quatre iodures et l'augmentation de celle-ci avec la température diminuent avec l'élévation des poids atomiques.

La solubilité d'un mélange de SnJ_4 et AsJ_3 est plus grande que celle des deux corps à part; le poids spécifique de la solution est de 3.61 [1]).

1) D'autres iodures (PbJ_2, CdJ_2, FeJ_2, TlJ, AgJ, Hg_2J_2 et Cu_2J_2) sont insolubles dans le CH_2J_2.

Le SnJ_4, AsJ_3, SbJ_3 et BiJ_3 se dissolvent de même dans le benzène, toluène et le xylène (et comme on le savait déjà, dans l'éther et le sulfure de carbone).

Digitized by Google

Voici la solubilité de quelques métalloïdes dans le CH_2J_2:

à 10°	100 p. de CH_2J_2	dissolvent	10 p.	de soufre.
„ „	„ „ „ „	„	1.3 „	„ sélénium.
„ „	„ „ „ „	„	0.1 „	„ tellure.

L'iode et le phosphore jaune se dissolvent également; le phosphore rouge, l'arsénic et l'antimoine sont insolubles.

L. D. B.

Le phosphore rouge n'est pas amorphe,

PAR M. J. W. RETGERS [1]).

L'auteur a constaté que le phosphore rouge sablonneux du commerce n'est pas amorphe, comme on l'accepte généralement. Il a observé que les particules très petites, mouillées par de l'iodure de méthylène, et examinées sous le microscope, sont transparentes et colorées en rouge. Il est nécessaire d'employer le liquide mentionné, parce que le phosphore rouge (comme le phosphore blanc) est très réfringent. En examinant le corps entre deux nicols, on peut constater aisément, qu'il existe deux positions, placées perpendiculairement, dans lesquelles la lumière est extincte. Donc le phosphore rouge étant cristallin et bi-réfringent, il faut abandonner le terme: „phosphore amorphe". L'auteur n'a pas observé le phénomène de pléochroïsme, la couleur rouge étant la seule qui se manifeste. Quoique le système cristallin n'ait pu être déterminé, M. R. suppose que le phosphore rouge soit hexagonal, car tous les éléments cristallisent, soit dans le système régulier, soit dans le

1) Z. f. anorg. Chem. III, p. 399.

Digitized by Google

système hexagonal. L'auteur appelle encore l'attention sur le fait, que le phosphore blanc se transforme spontanément en phosphore rouge sous l'influence de la lumière solaire, et fait remarquer que ce phénomène peut être cité en faveur de l'état cristallin du phosphore rouge, parce que jusqu'ici l'on ne connaît aucun exemple d'une transformation spontanée de l'état cristallin d'une substance en une modification amorphe.

L'auteur émet encore l'hypothèse. que la troisième modification du phosphore, à savoir le phosphore métallique de HITTORF, soit identique avec le phosphore rouge. Les poids spécifiques ne diffèrent que peu, la conductibilité electrique est à peu près la même; tous les deux sont (presque) infusibles et, en forme de très petites particules, présentent la même couleur rouge. Le phosphore rouge serait donc un agrégat micro-cristallin du même corps qui, comme phosphore métallique, se présente sous forme de cristaux nets.

L. D. B.

Préparation de l'orthodinitrobenzine,

PAR M. C. A. LOBRY DE BRUYN [1]).

Par l'action de l'acide azotique sur la nitrobenzine il se forme surtout de la m-dinitrobenzine, peu d'o-dinitrobenzine, et encore moins de p-dinitrobenzine.

En préparant la m-dinitrobenzine, il se forme un résidu,

1) D. Ch. Ges. 26, p. 266 (1893).

Digitized by Google

contenant encore ces trois corps. Pour en isoler l'o- et la p-dinitrobenzine, M.M. Rinne et Zincke ont donné une méthode, se basant sur une recristallisation dans l'acide acétique et dans l'alcool. L'auteur s'est servi avec succès pour le même but de l'acide azotique du commerce (d'une densité au moins de 1.4), dans lequel la m-dinitrobenzine, encore présente, se dissout beaucoup plus que ce n'est le cas avec l'o-dinitrobenzine. Le chemin suivi est celui-ci. On dissout le résidu (de la préparation de la m-dinitrobenzine) dans de l'acide azotique, et l'on chauffe le liquide pendant quelque temps pour décomposer certaines substances accessoires qui empêcheraient d'avoir directement un produit pur. La solution chaude est versée dans de l'acide azotique froid en quantité 5 à 6 fois plus grande. En travaillant ainsi, il se forme bientôt un dépôt d'o-dinitrobenzine assez pure. On doit prendre soin de filtrer, quand ce dépôt est devenu assez abondant; si on attendrait trop longtemps, il contiendrait de la m-dinitrobenzine. On lave le précipité avec de l'acide azotique. L'o-dinitrobenzine doit être cristallisée encore une fois dans de l'alcool, afin d'être pure (point de fusion 115°). En opérant de cette façon, l'auteur a isolé de 5 kilogr. de résidu plus de 800 gr. d'o-dinitrobenzine, soit 15—20 pour cent. Il fait observer, comment l'o-dinitrobenzine se prête à la préparation de différentes autres combinaisons (p. e. l'o-nitro-anisol etc.), et qu'il s'occupe de plusieurs réactions concernant l'o-dinitrobenzine.

E M

Digitized by Google

Les alcools méthylique et éthylique comme dissolvants etc.,

PAR M. C. A. LOBRY DE BRUYN [1]).

Ce mémoire est en partie la suite d'un travail antérieur de l'auteur, publié dans ce Recueil [2]), concernant la solubilité etc. de diverses substances chimiques dans de l'alcool méthylique, comparée avec celle dans de l'alcool éthylique. L'auteur traite de la solubilité du gaz ammoniaque [3]) dans l'alcool méthylique, laquelle surpasse beaucoup celle dans l'alcool éthylique. Le même phénomène se rencontre chez des corps de nature diverse, tels que le cyanure de potassium, l'iodure de potassium, le cyanure mercurique, le chlorhydrate d'hydroxylamine. Aussi la solubilité du méthylate de sodium dans l'alcool méthylique est plus grande que celle de l'éthylate de sodium dans l'alcool éthylique; et, ce qui est frappant, le premier ne brunit pas à l'air (sec). Il s'ensuit d'après l'auteur, que l'éthylate de sodium s'oxyde plus facilement, et offre par conséquent un corps réducteur plus énergique. Ceci est démontré aussi par l'expérience; la m-dinitrobenzine p. e. est transformée en dinitroazoxybenzine par une solution éthylalcoolique de soude, tandis qu'une solution de soude dans de l'alcool méthylique ne réagit pas d'une manière sensible. Déjà M. WILLGERODT a fait connaître la différence des deux alcoolates à cet égard. Quand on veut substituer les groupes AzO_2 par des oxyalkyles [4]), il faut par conséquent se servir d'une solution méthyl-alcoolique de soude. En revanche, on doit se servir d'une solution éthyl-alcoolique de potasse (cette base

---

1) D. Ch. Ges. 26, p. 268 (1893).
2) Rec. d. Trav. Chim. des Pays-Bas, T. XI, p. 112.
3) l. c. p. 155.
4) Voir p. e. ce Recueil T. IX, p. 190.

Digitized by Google

vaut mieux que la soude dans ce cas), quand le groupe AzO_2 doit être transformé en AzH_2. Avant M. WILLGERODT, DUMAS et PÉLIGOT faisaient déjà observer, que l'alcool éthylique s'oxyde plus facilement par de l'éponge de platine et de l'air, que ne le fait l'alcool méthylique; ceci est de même le cas en solution aqueuse avec du permanganate de potassium, et encore sans l'intermédiaire d'eau. Le chlore réagit de même lentement sur l'alcool méthylique (DUMAS et PÉLIGOT). Le chlorure de chaux sec n'attaque pas l'alcool méthylique à la température ordinaire (GOLDBERG). L'auteur fit quelques expériences comparatives avec le chlore et le brome. Surtout avec ce dernier corps, la différence est marquante, et on pourrait même se servir d'une solution de brome dans de l'alcool méthylique (p. e. dans des expériences d'addition); la réaction très lente des corps nommés s'opère suivant l'auteur d'après l'équation:

$$CH_3 . OH + Br_2 = CH_2O + 2\,HBr.$$

Le titre d'une solution d'iode dans de l'alcool méthylique ne change pas d'une façon sensible.

Comme dissolvant, l'alcool méthylique a quelquefois plus d'analogie avec son homologue inférieur l'eau, dans d'autres cas cependant il a plus d'analogie avec ses homologues supérieurs, en première ligne avec l'alcool éthylique. Les propriétés de l'alcool méthylique ne sont cependant pas toujours intermédiaires entre celles de l'eau et de l'alcool éthylique. C'est ainsi p. e., que beaucoup de substances organiques qui sont insolubles ou peu solubles dans de l'eau, se dissolvent plus facilement dans de l'alcool méthylique que dans de l'alcool éthylique.

E. M.

Digitized by Google

Sur une réaction peu connue des azotites et ses applications,

PAR M. CH. M. VAN DEVENTER [1]).

En ajoutant à une solution très diluée d'azotite de potassium quelques gouttes d'une solution de ferrocyanure de potassium, et ensuite un peu d'acide acétique, la solution se teint en jaune; cette réaction fut décrite en 1851 par M. SCHÄFFER [2]). L'auteur a tâché d'en faire connaître la nature et d'y baser quelques applications. La réaction consiste d'après M. VAN DEVENTER dans la transformation par voie d'oxydation du ferrocyanure de potassium en ferricyanure de potassium suivant l'équation suivante:

$$2\,K_4FeCy_6 + 2\,H\,AzO_2 + 2\,C_2H_4O_2 =$$
$$= K_6Fe_2Cy_{12} + 2\,K\,C_2H_3O_2 + 2\,AzO + 2\,H_2O.$$

L'auteur a démontré la formation de ce dernier cyanure, et a dosé l'oxyde azotique. Il recommande cette réaction pour la préparation de l'oxyde azotique pur. Elle offre quelques difficultés, quand on veut se procurer un courant de ce gaz, parce que le mélange de ferrocyanure de potassium, d'azotite de potassium et d'acide acétique doit être fortement agité, pour que la réaction s'accomplisse d'une façon assez complète.

On pourrait se servir aussi de cette transformation comme réaction qualitative, dans le cas où on a affaire à des azotites en présence d'azotates, supposé toutefois que la concentration ne soit pas trop limitée. Enfin M. VAN DEVENTER a basé sur cette réaction une méthode quantitative pour la détermination de l'acide azoteux et des azotites, en dosant le gaz oxyde azotique dans un tube calibré (voir la figure dans le mémoire original),

---

1) D. Ch. Ges. 26. p. 589 (1893).

2) Jahresber. f. Chem. 1851; Ann. d. Chem. 1851.

Digitized by Google

ce qui donne des résultats assez corrects, et bien à comparer avec ceux que donne la méthode de PÉAN DE ST. GILLES (avec du permanganate de potassium).

E. M.

Sur l'application de la réaction de Schäffer sur les azotites pour l'examen de l'eau potable,

PAR M.M. CH. M. VAN DEVENTER et B. H. JÜRGENS [1])

M. SCHÄFFER avait déjà observé que sa réaction pouvait déceler une quantité minime d'azotite dans de l'eau potable. Les auteurs ont fait une étude spéciale de cette réaction.

Sa sensibilité doit être une fonction de la quantité de ferricyanure de potassium, exigée pour provoquer une couleur jaune, et encore de la quantité de ferricyanure formée avec une quantité donnée d'un azotite. L'oxyde azotique auquel la réaction donne naissance est oxydé au dépens de l'oxygène libre de l'eau, en donnant la combinaison Az_2O_3 ou AzO_2 qui oxyde à son tour une nouvelle quantité du ferrocyanure de potassium, et donne par conséquent une nouvelle quantité de ferricyanure. Donc la présence d'oxygène libre favorise la réaction. La quantité d'azotite dissoute dans l'eau au début, influence pourtant la quantité d'oxygène libre transformable dans l'agent oxydant du ferrocyanure.

M. J. C. THRESH a même fondé sur ce principe une méthode de dosage pour l'oxygène libre, mais en se servant de l'iodure de potassium-amidon, et en titrant l'iode

---

1) D. Ch. Ges. 26, p. 932 (1893). Voir ce Recueil T. XII, p. 235.

Digitized by Google

devenu libre (avec du thiosulfate). Les auteurs suivaient le même chemin, sauf qu'ils ne se servaient pas d'un appareil compliqué, afin d'éliminer l'influence perturbatrice de l'air atmosphérique, mais seulement d'une couche de paraffine (liquide) sur l'eau à titrer. Le dosage de l'oxygène libre de l'eau se fait de la manière suivante. On ajoute à l'eau de l'iodure de potassium et un peu de paraffine, on l'acidule avec de l'acide sulfurique, et on ajoute successivement une quantité connue d'azotite de potassium, en titrant chaque fois. Si l'on connaît la quantité de la solution de thiosulfate pour celle de l'azotite ajouté, le surplus employé de thiosulfate vient en compte de l'oxygène libre de l'eau.

Les résultats sont très satisfaisants. Aussi cette méthode l'emporte sur celle de SCHÄFFER quant au dosage de l'oxygène libre de l'eau (en employant du ferrocyanure de potassium, de l'azotite de potassium, de l'acide sulfurique et en titrant avec une solution de permanganate de potassium). Mais comme réactif sur les azotites dans l'eau (potable), en se servant de l'acide acétique (au lieu de l'acide sulfurique qui a des inconvénients), et en éliminant l'influence de l'air atmosphérique (pour se soustraire à l'influence de Cl, Az_2O_3 etc. de l'atmosphère du laboratoire) d'après la méthode indiquée plus haut, la réaction de SCHÄFFER au contraire semble l'emporter sur la première méthode. La réaction de SCHÄFFER est de même moins affectée par la présence d'un peu d'eau oxygénée, ou d'oxygène dissous ou d'air atmosphérique.

E. M.

Digitized by Google

Note relative à la communication sur le dosage gazométrique des azotites au moyen de la réaction de Schäffer,

PAR M. CH. M. VAN DEVENTER [1]).

L'auteur observe, qu'une erreur s'est glissée dans son mémoire [2]) sur le dosage des azotites, en ce qui concerne la correction à faire par suite de la solubilité du gaz oxyde azotique dans le liquide, cette solubilité étant influencée d'une manière très notable par la présence de sels.

E. M.

Etude sur la carpaïne, l'alcaloïde des feuilles du carica Papaya Linné,

PAR M. J. J. L. VAN RIJN [3]).

Le Carica Papaya est un arbre de l'Amérique tropicale, décrit pourtant aussi comme indigène des Indes orientales par les Chinois, avant la découverte de l'Amérique, de sorte qu'on peut admettre aussi l'origine indienne. Le tronc simple, d'une matière peu solide et exempt de bois, s'élève jusqu'à 7 M. de hauteur, et sa cime se couronne de feuilles digitées, ayant un limbe mou, d'un vert foncé, de 20—40 cent. de long et de large, montées sur des pétioles de 30—50

1) D. Ch. Ges. 26, 958.

2) D. Ch. Ges. 26, 589. — Ce Rec. T. XII, p. 235.

3) Thèse pour obtenir le grade de docteur ès sciences: Ueber das Carpain, das Alcaloid der Blätter von Carica Papaya. Marburg 1892.

Digitized by Google

centimètres. Dans tous les organes se touve un latex blanc qui contient, selon les recherches de WITTMACK et ROY, une substance pepsinogène, nommée papaïne ou papayotine; PECKOLT y trouva aussi trois acides et une substance huileuse. En 1889 M. GRESSHOFF parvint à isoler, des feuilles du Carica Papaya, un alcaloïde qu'il nomma, en combinant les premières syllabes des deux noms, carpaïne [1]).

Cette base que M. VAN RIJN se proposa de soumettre à une étude plus détaillée, fut préparée par lui en chauffant à 60° les feuilles desséchées et pulvérisées pendant 8 à 10 heures avec de l'alcool ammoniacal; après filtration l'alcool fut distillé, et le résidu fut repris par de l'eau acidulée. Après traitement par de l'éther, la solution aqueuse fut rendue alcaline par de la soude caustique, puis épuisée de nouveau par de l'éther qui laissa, en s'évaporant, la carpaïne sous forme de cristaux jaunâtres qu'on purifia par une nouvelle cristallisation dans de l'alcool absolu.

La carpaïne pure est une substance cristallisée, formant des prismes clinorhombiques de saveur très amère, insolubles dans l'eau, solubles dans le chloroforme et l'alcool. Le point de fusion se trouve à 119°.5, non corrigé, ou à 121° corrigé. L'alcool absolu en dissout à 12° C. 10.77 %, l'alcool du poids spécifique 0.950 à 11° C. 0.17 %, l'essence de pétrole à 13° C. 1.02 %, l'éther à 12° 3 %, l'alcool amylique à 14° 10.4 %, le benzène à 16° 18.14 %, tandis que le chloroforme la dissout en chaque proportion.

La carpaïne en dissolution alcoolique dévie le rayon polarisé à droite; la rotation moléculaire $[\alpha]_D$ est de 21°54,7′.

La solution du chlorhydrate donne les réactions suivantes:

chlorure platinique: précipité jaune, insoluble, passant à l'état cristallisé;

chlorure aurique: précipité jaune, cristallin après quelque temps, pouvant être recristallisé dans de l'alcool;

1) Voir ce Recueil, T. IX, p. 310.

Digitized by Google

iodure double de potassium et de mercure: précipité blanc, se cristallisant dans de l'alcool;

acide phosphomolybdique: précipité jaunâtre non cristallisé;

acide phosphotungstique: précipité blanc;

solution d'ammoniaque: précipité blanc cristallisé;

acide picrique: précipité jaune;

azotite de potassium: précipité blanc cristallisé;

solution d'iode dans de l'iodure de potassium: précipité.

La carpaïne n'est précipitée en solution acide par le tannin, et ne produit point de couleur caractéristique avec les réactifs usuels.

L'analyse élémentaire conduit à la formule $C_{14}H_{25}AzO_2$. L'auteur prépara et analysa les dérivés suivants:

$$[C_{14}H_{25}AzO_2 . HCl]_2PtCl_4$$
$$[C_{14}H_{25}AzO_2 . HCl . AuCl_3]_2 + 5\ H_2O$$
$$C_{14}H_{25}AzO_2 . HCl$$
$$C_{14}H_{25}AzO_2 . HBr$$
$$C_{14}H_{25}AzO_2 . HI$$
$$C_{14}H_{25}AzO_2 . H_2SO_4 + 3\ H_2O$$
$$C_{14}H_{25}AzO_2 . HAzO_3 + H_2O.$$

En traitant la carpaïne par l'iodure d'éthyle, l'auteur réussit à préparer le iodhydrate d'éthyl-carpaïne, combinaison dont il isola par l'hydrate de potasse la base libre. La carpaïne est donc une amine secondaire.

Les combinaisons analysées sont les suivantes:

$$[C_{14}H_{24}(C_2H_5)AzO_2 . HCl]_2PtCl_4 + 3\ H_2O$$
$$C_{14}H_{24}(C_2H_5)AzO_2 . HCl . AuCl_3$$
$$C_{14}H_{24}(C_2H_5)\ AzO_2.$$

L'éthylcarpaïne, traitée de nouveau par l'iodure d'éthyle, se combina avec une molécule de ce dernier. Au moyen du chlorure d'argent l'auteur s'en procura l'éthylchlorure d'éthylcarpaïne, et analysa les dérivés suivants:

Digitized by Google

$$[C_{14}H_{24}(C_2H_5)AzO_2 . C_2H_5Cl]_2PtCl_4$$
$$C_{14}H_{24}(C_2H_5)AzO_2 . C_2H_5Cl . AuCl_3 .$$

La préparation de la base libre ne réussit pas.

Pour mieux démontrer le caractère d'amine secondaire de la carpaïne, l'auteur prépara la nitroso-carpaïne en traitant la solution du chlorhydrate de carpaïne par l'azotite de potassium. Le produit cristallisé, fondant à 144°—145° C., donnait la réaction de LIEBERMANN, mais point de coloration par les réactifs de FROEDE ou de ERDMANN, et avait la composition :

$$C_{14}H_{24}(AzO)AzO_2.$$

La carpaïne ne contient pas le groupe OCH_3, et non plus le groupe OH. Au moins la recherche du premier, selon la méthode de ZEISEL, avait un résultat négatif, et le traitement par le chlorure de benzoyle et par le chlorure d'acétyle, de même que par l'acide acétique anhydre, ne donna aucun produit substitué.

L'oxydation au moyen du permanganate de potassium donna de l'ammoniaque et un acide exempt d'azote, qui ne put être défini, à cause de sa quantité insuffisante.

L'auteur ajoute à cette étude très élaborée de la nature chimique du nouveau corps la description de quelques expériences sur son action physiologique, qu'il suffira d'avoir mentionnées.

H. P. W.

Sur le dosage de l'oxygène dissout dans l'eau,

PAR M. G. ROMIJN [1]).

Parmi les recherches chimiques sur l'impureté de l'eau des rivières et des canaux, le dosage de l'oxygène dissout

1) Thèse pour obtenir le grade de docteur en pharmacie, Leiden, 1893. STEGHGERS, Apeldoorn, éditeur.

Digitized by Google

mérite plus d'attention qu'on n'y attache généralement. Il est probable qu'aucune substance ne s'y trouvera en relation plus intime avec les fonctions microbiennes. Pour que cette relation puisse être établie, il faut absolument que le dosage de l'oxygène devienne de beaucoup plus simple qu'il ne l'est aujourd'hui, en premier lieu qu'il puisse être effectué au moyen d'appareils portatifs, en peu de temps, et dans toutes les circonstances. Ce ne sera que quand ceux qui s'occupent de l'hygiène pourront disposer d'une telle méthode, qu'on pourra s'attendre à rencontrer un jour le dosage de l'oxygène parmi les recherches usuelles dans l'examen des eaux, et ce n'est qu'alors qu'on pourra se former une notion des conditions de la vie des êtres anaërobies dans la nature, sur l'influence des plantes vertes sur les matières organiques dissoutes dans l'eau, et sur beaucoup d'autres questions importantes.

L'auteur s'est proposé de fournir une méthode suffisant au but indiqué. En passant en revue les diverses méthodes décrites dans la littérature, il remarque qu'on peut diviser celles-ci en deux catégories: méthodes gazométriques et méthodes volumétriques. Les premières ne sauraient être effectuées que dans un laboratoire, ce qui exige le transport de l'eau, et de plus un laps de temps écoulé entre la détermination et la prise de l'échantillon. Or pendant ce temps, l'oxygène diminuera dans une eau qui contient beaucoup de bactéries et de matière oxydable, et autrement, si l'échantillon n'est pas conservé et manipulé absolument à l'abri de l'air, il peut s'y dissoudre une quantité inconnue d'oxygène. Pour cela les méthodes gazométriques resteront probablement des méthodes de laboratoire, ne se prêtant pas à des recherches d'hygiène appliquée. Les méthodes volumétriques en second lieu se groupent en deux classes: celles qui exigent le courant d'un gaz quelconque exempt d'oxygène, et celles qui s'en dispensent.

Au point de vue de simplicité, les dernières sont préférables. Elles ont toutes un trait commun. Il faut que

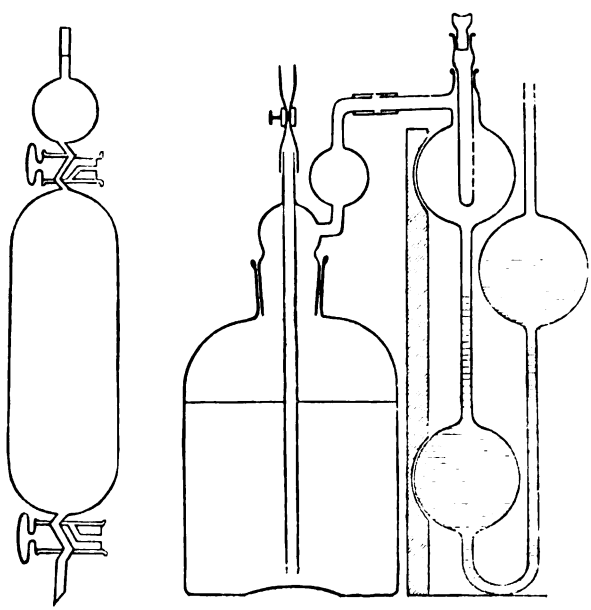
Digitized by Google

l'oxygène, contenu dans l'échantillon soumis à l'examen, soit absorbé hors du contact de l'atmosphère par une quantité connue et plus que suffisante d'un réactif, puis que ce réactif subisse un changement qui le rende propre à être titré à l'air. Par exemple l'ancienne méthode de Mohr fait absorber l'oxygène par un sel ferreux en solution alcaline; puis en rendant la liqueur acide, on s'arrange de façon qu'on puisse doser à l'air la quantité de sel ferreux non oxydé.

C'est aussi ce principe que l'auteur a appliqué. D'abord il prend un échantillon avec les précautions nécessaires; puis il ajoute une quantité connue de solution d'hyposulfite de sodium (le sel de Schützenberger) qui s'empare de l'oxygène; cela fait, il ajoute une quantité connue d'iode, suffisante pour qu'après l'oxydation du reste de l'hyposulfite il y ait de l'iode en excès; enfin il dose cet excès d'iode au moyen d'une solution de thiosulfate par titrage au contact de l'air.

Reste à décrire les détails de la manipulation.

La partie essentielle de l'appareil est une pipette à robi-



Digitized by Google

nets figurée ci-contre. C'est dans cette pipette, dite „pipette à eau", que se font toutes les réactions qui doivent s'effectuer à l'abri de l'air. Le corps de la pipette peut contenir environ 200 c.M³. d'eau, la boule supérieure jusqu'au trait 11 c.M³. En fixant à l'orifice inférieur au moyen de caoutchouc un tube en verre de longueur convenable, et à l'orifice supérieur une petite pompe en métal, les robinets étant mis dans la position figurée, on peut, par un coup de piston, remplir la pipette d'eau, puisée à une profondeur voulue. En tournant le robinet supérieur, en vidant la pompe et en répétant l'opération à volonté, on peut faire passer par la pipette une quantité d'eau assez grande pour qu'on puisse être sûr qu'il ne s'y trouve que l'eau à examiner. En fermant les deux robinets l'échantillon est obtenu. Puis on détache la pipette et vide la boule supérieure. Le percement du robinet inférieur a un diamètre de 4 m.M., celui du robinet supérieur ne mesure que la moitié. Cette disposition a été choisie pour empêcher que la diminution de pression, causée par le jeu du piston, ne se transporte dans le corps de la pipette en plus grande partie qu'il ne le faut pour faire monter l'eau. Car alors le gaz dissous s'échapperait en petites bulles. Aussi la méthode décrite pour remplir la pipette n'est applicable que dans le cas où l'on peut s'approcher d'assez près de la surface de l'eau. S'il fallait faire monter l'eau de quelques mètres, par exemple si l'on voulait prendre un échantillon dans un puits artésien, il conviendrait de faire descendre la pipette sous l'eau, à la profondeur voulue, attachée à un tube de plomb de mince diamètre, et protégée par une enveloppe de fer blanc. Il va sans dire que dans ce cas la pompe doit être munie d'un robinet à trois voies.

L'échantillon pris, il faut y ajouter une quantité connue de solution d'hyposulfite de sodium. Cette solution se trouve dans un flacon, figuré dans notre dessin à coté de la pipette, mais qui en réalité est fixé contre une planchette qui porte

Digitized by Google

à son revers le tube à boules, ce qui rend l'appareil très compact. Le fonctionnement de l'appareil s'entend facilement; le tube à boules contient de l'acide chlorhydrique et du mercure, le petit tube perforé placé en haut contient un morceau de zinc. On voit que la solution d'hyposulfite se conserve dans une atmosphère d'hydrogène, sous pression, tandis que le mercure empêche absolument la diffusion de l'hydrogène. Les dimensions sont ainsi choisies, que la pression du mercure suffit pour faire monter le liquide plus que la hauteur de la pipette. Or quand on fixe le tube inférieur de la pipette dans le caoutchouc du flacon d'hyposulfite, on peut, en tournant le robinet inférieur de la pipette et en ouvrant le robinet du flacon, laver ce tube avec la solution d'hyposulfite; — puis, en remettant le robinet inférieur dans la position figurée et en tournant le robinet supérieur dans cette même position, on peut faire échapper en haut un volume connu d'eau (le volume de la petite boule), qui sera remplacé en bas par la solution d'hyposulfite. Cela fait, on ferme les deux robinets, on détache la pipette et en la secouant on mélange les liquides.

Après dix minutes on ajoute de la même façon une quantité égale de solution d'iode qui peut être conservée dans un flacon analogue, dépourvu pourtant de l'appareil à l'hydrogène, mais muni d'un robinet en verre, et où l'on engendre la pression nécessaire au moyen d'un petit soufflet en caoutchouc, ou au moyen de la pompe.

Enfin on lave le robinet inférieur à l'eau, on vide la boule supérieure, et puis le contenu de la pipette est versé dans un flacon où le titrage par le thiosulphate a lieu. Le calcul de l'analyse est très simple. Soit O le titre de l'oxygène de l'eau, exprimé en c.M^3. par litre, on a $O = (A - B)\ a$. Dans cette formule A représente le nombre de c.M^3 de thiosulfate employé, B le nombre qu'on employerait pour de l'eau exempte d'oxygène, et a une constante, dépendant des dimensions de la pipette et du titre de la solution de thiosulfate.

Digitized by Google

Le nombre B peut se calculer à l'aide d'une expérience avec de l'eau saturée d'air à une température connue dont on connaît le titre d'oxygène selon les déterminations de M.M. Roscoe et Lunt ou de M. L. W. Winkler.

La constante a est égale à $\frac{8000}{1.43} \frac{V}{(V-v)^2} r$ où V représente le volume de la pipette entre les deux robinets, v le volume de la boule jusqu'au trait d'effleurement, et r la normalité de la solution de thiosulfate.

La dérivation de ces formules est assez simple pour qu'on puisse omettre ici leur calcul. On peut se demander jusqu'à quel degré l'auteur a atteint le but qu'il s'est proposé. D'abord le degré d'exactitude paraît suffisant pour la majorité des cas. La concordance parmi des expériences successives sur la même eau est parfaite ; la quantité d'oxygène dosée dans de l'eau distillée et saturée d'air à des températures différentes est d'accord avec les chiffres de M.M. Roscoe et Lunt. Dans un petit nombre de cas pourtant le dosage exige une correction. Ce cas se présente, lorsqu'on a affaire à une eau naturelle qui ne contient que très peu d'oxygène, 1.5 à 2 c.M³. par litre, et quand ce défaut d'oxygène est causé par une forte décomposition de matières organiques. En pareil cas l'eau peut contenir des substances qui elles-mêmes absorbent de l'iode ; par exemple du gaz sulfhydrique. Il faut alors déterminer approximativement la quantité d'iode absorbée par une quantité d'eau, égale à celle qu'on emploie pour le dosage de l'oxygène, mise en contact avec autant d'iode, qu'il resterait libre dans ces mêmes circonstances, pendant la durée de l'expérience. Cette correction d'ailleurs n'est nécessaire que dans les cas indiqués, et c'est justement alors qu'on pourra atteindre des données importantes par le dosage de l'ammoniaque, des azotites etc.

Le but principal de l'auteur, rendre possible le dosage de l'oxygène dans les circonstances les plus défavorables, sans secours quelconque de laboratoire, est atteint par lui d'une

Digitized by Google

manière très suffisante. Il donne la description de deux séries de recherches, l'une portant sur une expérience, entreprise par le conseil municipal de Leyde en vue de l'assainissement des canaux de cette ville, l'autre concernant une enquête dans la ville d'Arnhem où l'eau de conduite se trouve parfois chargée d'oxyde ferrique. Dans le cours de ces recherches l'auteur a effectué des déterminations d'oxygène le jour, au soleil et pendant un torrent de pluie, la nuit, à la lumière d'une lanterne, à bord d'un bateau à vapeur ou d'un petit canot, en pleine ville entouré des gamins; — en un mot dans nombre de cas différents qui peuvent se présenter pratiquement, et jamais la méthode n'a fait défaut.

Le cadre de ce Recueil ne permet pas de décrire au large les deux expériences, mentionnées en haut, et qui concernent plutôt des questions d'hygiène appliquée que de chimie pure. Il suffira de dire qu'elles ont montré à juste trait l'importance que peut avoir souvent la connaissance de la quantité d'oxygène dissous, ne fût ce que dans des questions exclusivement pratiques.

Il serait à désirer, que ce dosage soit rangé parmi ceux qu'on a l'habitude d'appliquer dans l'étude hygiénique des eaux. Tout l'appareil nécessaire, contenu dans une caisse portative de petites dimensions, sera mis en vente par M. J. C. Th. Marius à Utrecht.

H. P. W.

Sur l'oxyde ferrique amorphe et hydraté, sur l'hydrate ferrique cristallin et sur les ferrites de potassium et de sodium,

par M.M. J. M. VAN BEMMELEN et E. A. KLOBBIE [1]).

M. van Bemmelen avait démontré en 1888 (ce Recueil, tome VII, p. 37), que les oxydes colloïdaux n'ont pas de

1) Journal für praktische Chemie, T. 46, p. 497. Déc. 1892.

Digitized by Google

composition constante : leur teneur en eau change continuellement. Les hydrates cristallins au contraire ont une formule chimique bien déterminée, et leur eau de composition est retenue tant que la température et la sécheresse de l'air ne dépassent pas une certaine limite.

Les auteurs se sont efforcés d'obtenir un hydrate ferrique cristallin.

L'oxyde ferrique colloïdal ne devient pas cristallin par une température basse, comme plusieurs chimistes avaient cru l'observer.

Le nitroprussiate de sodium, chauffé avec de la lessive de potasse (30 pour cent), donne des pellicules brillantes d'oxyde ferrique, mais qui sous le microscope se montrent amorphes.

Le sel de Roussin (nitrososulfure de fer et de potassium), décomposé par la potasse, ne donne pas non plus de produit cristallin, mais seulement un oxyde ferrique colloïdal.

L'oxyde ferrique, chauffé avec une lessive concentrée de potasse ou de soude, forme les ferrites $K_2Fe_2O_4$ et $Na_2Fe_2O_4$ qui sont nettement cristallisés. Ils sont décomposés par l'eau, et donnent alors un oxyde ferrique amorphe qui retient la forme cristalline antérieure. Ces ferrites prennent encore naissance par la fusion de l'oxyde ferrique, soit avec KOH ou NaOH, soit avec $K_2CO_3 + KCl$ ou $Na_2CO_3 + NaCl$. Le ferrite de sodium, ainsi préparé, prend la forme de plaques hexagonales qui, avec de l'eau, échangent Na_2O contre H_2O, en conservant leur forme et leurs propriétés optiques. Ce véritable hydrate ferrique cristallin artificiel commence déjà à perdre de l'eau au-dessous de 100°, tandis que le Göthite ($Fe_2O_3 . H_2O$ naturel) ne s'altère pas encore à 250°.

V. D. P.

Digitized by Google

Sur les poids atomiques de Stas,

PAR M. J. D. VAN DER PLAATS [1]).

L'auteur avait déjà calculé en 1886 (voir ce Recueil, tome V, p. 123), les déterminations de STAS avec toutes les corrections qu'on peut déduire des données de STAS lui-même. Il ne restait de doute que sur le rapport Ag : $AgAzO_3$; des renseignements ultérieurs de M. STAS lui apprirent que, d'après de nouvelles expériences, l'azotate séché mais non fondu est le composé normal.

Pour déduire de ces 21 rapports les poids atomiques de dix corps simples et de l'ammonium, il faut attribuer à chaque rapport un poids relatif. On peut: 1°. attribuer à chaque rapport un poids inversement proportionnel au carré de l'erreur moyenne, calculé d'après les écarts de toutes les déterminations du même rapport de leur moyenne; 2°. admettre pour tous les rapports le même poids, c'est à dire regarder leur détermination comme également exacte; ou 3°. fixer chaque rapport et son poids par appréciation d'après les détails de l'expérience. Les suppositions 1°. et 2°. sont défectueuses et la 3e reste toujours arbitraire, quoiqu'elle soit la seule qui puisse approcher autant que possible de la vérité.

En 1886 l'auteur avait suivi la 3e méthode, mais pour satisfaire les chimistes qui préfèrent la méthode rigoureuse des moindres carrés, il l'a appliquée aux expériences de STAS, en compensant ensemble les 21 rapports entre 11 in-

---

1) Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, 12 Juin 1893, T. 116, p. 1362.

Digitized by Google

connues d'après les deux suppositions 1°. et 2°.. Il arrive aux résultats suivants (0 = 16 comme base):

Valeurs de 1886.	Incertitude.	Supposition 1°.	Erreur moyenne.	Supposition 2°.
Ag = 107.93	± 0.01	107.9244	± 0.0136	107.9202
Cl = 35.456	± 0.005	35.4565	± 0.0049	35.4516
Br = 79.955	± 0.01	79.9548	± 0.0101	79.9497
I = 126.857	± 0.01	126.8494	± 0.0166	126.8445
S = 32.06	± 0.01	32.0590	± 0.0085	32.0576
K = 39.144	± 0.01	39.1403	± 0.0059	39.1414
Na = 23.049	± 0.005	23.0443	± 0.0043	23.0453
Li = 7.024	± 0.01	7.0235	± 0.0051	7.0273
Pb = 206.91	± 0.05	206.9308	± 0.0404	206.9089
Az = 14.05	± 0.01	14.0519	± 0.0078	14.0421
AzH_4 = 18.078	± 0.005	18.0740	± 0.0034	18.0760
Donc				
H = 1.007	± 0.004	1.0055	± 0.0021	1.0085

Pour plusieurs raisons l'auteur préfère ces calculs aux résultats de M. Ostwald.

Quant au poids atomique de l'hydrogène, l'auteur admet comme les valeurs les plus probables $AzH_4 = 14.078$ et $Az = 14.052$, donc $O : H = 15.8967$.

La deuxième partie de cette Note est une réfutation des assertions de M. Hinrichs. Cet auteur américain croyait avoir démontré, que les expériences de Stas renferment des erreurs systématiques et auraient dû conduire à des poids atomiques en concordance avec la „loi" de Prout. M. van der Plaats indique quelques erreurs dans les calculs de M. Hinrichs, et rejette ses méthodes d'extrapolation qui appartiennent à l'art de grouper les chiffres.

La loi de Prout est comparable à la loi de Titius pour les distances des planètes au soleil; elle est incompatible avec plusieurs expériences exactes. Cette hypothèse ne peut

Digitized by Google

donc avoir rien de commun avec les principes et les progrès de la chimie; elle ne peut même servir de base à des spéculations sur l'unité de la matière.

V. D. P.

Sur un azotate calcique anhydre cristallisant dans le système régulier,

PAR M. J. W. RETGERS [1]).

D'après les observations de M. ORDWAY (Jahresber. ü. d. Fortschr. d. Chem. 1859 p. 113) l'hydrate fondu de l'azotate calcique (à 4 H_2O, p. d. f. 44°) bout à 132°, et dépose du sel anhydre dès qu'un tiers de l'eau de cristallisation a été expulsé.

M. RETGERS a examiné la masse blanche opaque qu'on obtient de la sorte.

En chauffant un peu du sel à 4 H_2O sur un porte-objet à environ 150° et en transportant celui-ci, après une perte suffisante d'eau, sous le microscope, on observe bientôt de petits octaèdres nettement terminés, nageant sur la masse liquide qui se forme par attraction d'eau; ceux-ci sont isotropes, mais très petits, de sorte qu'on a besoin d'un grossissement assez fort pour les voir distinctement. Les cristaux sont d'ordinaire fortement développés d'après une des faces de l'octaèdre (comme les cristaux analogues de $BaAz_2O_6$ et $SrAz_2O_6$), et se présentent souvent sous forme de tablettes triangulaires ou hexangulaires.

A en juger d'après les contours faiblement accusés des cristaux, l'indice de réfraction du sel anhydre n'est pas très considérable.

---

1) Zeitschrift für Krystallographie. XXI, p. 257.

Digitized by Google

Quoique les petits octaèdres ne se prêtent pas à l'isolement et à l'analyse, ils sont indubitablement anhydres, vu la haute température à laquelle ils se sont formés.

M. Retgers ne réussit pas à obtenir des cristaux à des dimensions mesurables. Peut être les obtiendra-t-on en chauffant longtemps et avec précaution de grandes quantités du sel à 4 H_2O.

A. C. O.

Digitized by Google

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Sur un sel acide de cuivre de l'acide quinoléique,

PAR M. I. BOESEKEN.

Lorsqu'on fait bouillir avec de l'acide azotique (p. s. 1. 2) le quinoléate de cuivre, obtenu en précipitant par de l'acétate de cuivre la solution aqueuse du quinoléate de sodium, ce sel vert et microcristallin change en une substance distinctement cristalline, de couleur bleu d'outremer, qui se présente sous le microscope sous la forme d'aiguilles réunies en faisceaux.

Ce sel n'est que fort peu soluble dans de l'eau. La solution aqueuse saturée contient à 15° C. 1 p. de sel sur 4320 p. d'eau.

Chauffé en tube capillaire le sel noircit à 258°.

Des résultats obtenus par l'analyse du sel on peut conclure, que c'est un quinoléate acide de cuivre, contenant 1 mol. d'eau de cristallisation.

Le sel fut recristallisé dans de l'acide azotique (p. s. 1. 2) et séché à l'air.

Digitized by Google

I.	0.2025 gr.	donnèrent	0.0384 gr.	CuO.	
II.	0.2414 „	„	0.0475 „	„	
III.	0.3200 „	„	0.4737 „	CO_2	
			et 0.0674 „	H_2O.	
IV.	0.2482 „	„	0.02061 „	AzH_3 [1]).	
V.	0.2293 „	„	0.01854 „	AzH_3 [1]).	

Soit, en centièmes:

	I.	II.	III.	IV.	V.
C	—	—	40.4	—	—
H	—	—	2.3	—	—
Az	—	—	—	6.8	6.7
Cu	15.3	15.3	—	—	—

Calculé pour

	$C_{14}O_8Az_2H_8Cu$ et	$C_{14}O_8Az_2H_8Cu + H_2O$
C	42.5	40.6
H	2.0	2.4
Az	7.1	6.8
Cu	16.0	15.35

Chauffé à 130°, le sel diminue lentement en poids, mais il ne peut être obtenu sans décomposition à l'état anhydre.

L'analyse d'un échantillon chauffé pendant 4 heures à 130° donna:

40.9% C 2.06% H 7.1% Az (selon Dumas).

Suspendu dans de l'eau, acidulée de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, le sel fut décomposé par le gaz sulfhydrique; l'acide qui se déposa de cette solution, concentrée au bain-marie, montra toutes les propriétés de l'acide quinoléique.

Peut-être le sel décrit pourrait servir à reconnaître l'acide quinoléique.

Laboratoire Chimique de l'École Polytechnique de Delft.

Juin 1893.

---

1) Le dosage fut fait selon la méthode Kjeldahl (Gunning).

Digitized by Google

255

Sur une décomposition partielle de la bière, du moût et du houblon causée par l'ébulliton, et sa relation au dosage de l'acide carbonique et à la recherche de l'acide sulfureux,

PAR M. H. ELION.

Parmi les méthodes pour le dosage de l'acide carbonique dans la bière, celle de M. SCHWACKHÖFER, améliorée par MM. LANGER et SCHULTZE [1]), occupe le premier rang. D'après cette méthode on porte la bière à l'ébullition dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, et par un courant d'air, purgé d'acide carbonique, on transporte le gaz à doser dans des appareils à absorption dont l'augmentation de poids doit être déterminée.

M. SCHWACKHÖFER avait prescrit de bouillir la bière pendant quelques minutes [2]), mais MM. LANGER et SCHULTZE croient de rigueur de faire continuer l'ébullition pendant tout le temps qu'on introduit de l'air, parce qu'ils avaient remarqué qu'il est très difficile de chasser tout l'acide carbonique de la bière, même par une ébullition très prolongée.

Pour étudier de plus près le phénomène signalé par MM. LANGER et SCHULTZE, j'ai fait quelques essais qui me prou-

---

1) TH. LANGER et W. SCHULTZE. Ueber die Kohlensäure im Biere. Zeitschrift für das gesammte Brauwesen 1879, p. 369.

2) D'après le mémoire cité. L'original ne se trouvait pas à ma disposition.

Digitized by Google

vaient, qu'en effet il se dégage une petite quantité d'acide carbonique pendant un temps bien long en bouillant la bière, mais en même temps j'ai pu me convaincre qu'on doit en chercher la cause dans une lente décomposition de certaines matières qui se trouvent dans la bière, et non dans une adhésion opiniâtre de l'acide carbonique à la bière, comme le supposent MM. Langer et Schultze. En opérant par exemple avec du moût houblonné des bacs réfrigérants, ainsi qu'avec du moût non houblonné, tel qu'il sort de la cuve à clarification, on trouve également de petites quantités d'acide carbonique. D'ailleurs ce n'est pas le seul produit de décomposition, parce qu'il y a encore un autre corps qui se dégage continuellement en petites quantités, si l'on fait bouillir soit de la bière, soit du moût tant houblonné que non houblonné.

Le houblon en fournit également, s'il est bouilli avec de l'eau. M. Prior [1]), en distillant le houblon avec de l'eau, selon la méthode ancienne pour la recherche de l'acide sulfureux, a observé dans l'eau condensée un corps volatil, soluble dans l'eau et renfermant du soufre. Probablement il s'agit ici du même corps qui, à en juger d'après les réactions avec l'acétate de plomb et les sels de cadmium, n'est autre chose que l'hydrogène sulfuré. Il est clair que la présence de ce corps doit compliquer la recherche de faibles quantités d'acide sulfureux soit dans le houblon, soit dans la bière.

La preuve, qu'il se dégage de l'hydrogène sulfuré, réussit très bien de la manière suivante. On fait bouillir la bière, etc. dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant et d'un tube pour l'introduction de l'air pur. Un tube en U renfermant un morceau de papier buvard, imprégné d'un sel de plomb ou de cadmium, est relié d'un côté à la partie supérieure du réfrigérant, de l'autre côté à un petit appareil à

1) D'après un extrait dans „Allgemeine Zeitschrift für Bierbrauerei und Malzfabrikation" 1891, p. 1281.

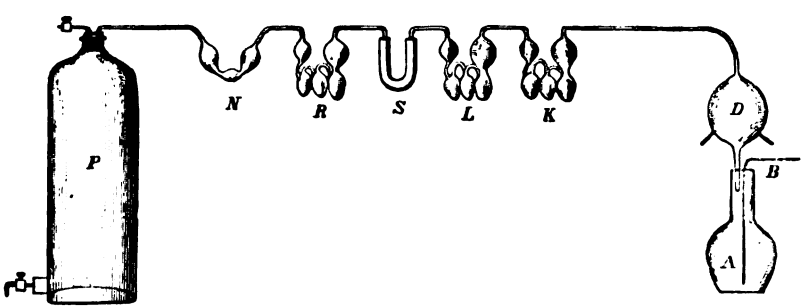
Digitized by Google

boules, contenant une solution de potasse et servant de protection contre l'air extérieur. On commence par faire bouillir le liquide en question pendant une ou deux heures sans introduire d'air, afin d'obtenir une décomposition assez marquée, puis on transporte le gaz formé par un courant d'air faible dans le tube en U où il se trahit aussitôt par la coloration du papier buvard. En répétant l'ébullition etc., on peut se convaincre que la décomposition se manifeste pendant un temps bien long. En vérité je n'en ai pas encore pu constater la fin, même après avoir bouilli les liquides cités pendant plus d'un jour.

De la même manière on peut constater la formation de l'acide carbonique; dans ce cas on n'a qu'à insérer un tube renfermant de l'eau de baryte.

En dosant l'acide carbonique dans la bière, on ne voudra sans doute y comprendre le produit de décomposition de corps bien complexes, de nature protéique par exemple qui, sous l'action continue de l'eau bouillante, pourraient développer ce gaz ainsi que l'acide sulfureux. On aura donc à se garder non seulement des erreurs causées par un enlèvement incomplet de l'acide carbonique dissout, mais aussi bien de celles qui peuvent s'introduire par une ébullition trop prolongée du liquide.

Il me parut donc utile de rechercher l'influence que la décomposition indiquée peut exercer sur le dosage de l'acide carbonique dans la bière. Dans ce but je me suis servi de



l'appareil représenté dans la figure ci-jointe, lequel, sauf

Digitized by Google

quelques modifications peu importantes, j'ai employé aussi dans mes recherches sur l'énergie fermentative de la levure [1]) et dans le dosage de l'acide carbonique dans la bière.

Le ballon A contenant la bière est fermé par un bouchon percé de deux trous, laissant pénétrer deux tubes dont l'un B va jusqu'au fond du ballon, et l'autre est relié à un réfrigérant Soxhlet D qui, à la partie supérieure, se trouve en communication avec les appareils à absorption. De ceux-ci K, R et N contiennent de l'acide sulfurique concentré, L renferme une solution de potasse, tandis que le tube en U indiqué par S est rempli aux deux tiers de chaux sodée et à un tiers de chlorure de calcium. La bouteille P fonctionne comme aspirateur et a le but d'éviter une pression trop forte dans l'appareil. Par le tube B on introduit de l'air purgé d'acide carbonique. Le gaz à doser est retenu dans les appareils L et S, mais comme l'air y arrive séché au moyen de l'acide sulfurique et quitte le tube S ayant traversé le chlorure de calcium, il emporte une trace d'eau qui est retenue dans le tube R, et dont il faut tenir compte, s'il s'agit d'expériences exactes. Il est clair qu'on pourrait atteindre le même but d'une autre manière, p. e. en intercalant un tube contenant du chlorure de calcium entre K et L, mais j'ai préféré la première méthode.

Il fallait rechercher si la décomposition susdite se manifeste continuellement à peu près avec la même intensité, spécialement si au commencement de l'ébullition elle n'est pas beaucoup plus prononcée. Dans ce but je me suis procuré de la bière exempte d'acide carbonique, sans la bouillir cependant. Une quantité d'environ 200 c.c. fut placée dans un vide partiel de 30 m.m. et chauffée à 39°. Par cette opération la bière parut avoir perdue tout l'acide carbonique dissout, parce qu'un courant d'air, purgé d'acide carbonique,

1) H. Elion, Studien über Hefe. Centralblatt für Bakteriologie und Parasitenkunde, 1893. Tome XIV, p. 53 et 97.

Digitized by Google

que je fis passer par la bière pendant deux heures, n'en put enlever de trace d'acide carbonique, à en juger par de l'eau de baryte. La bière fut ensuite portée à l'ébullition dans l'appareil décrit, où je la fis bouillir à plusieurs reprises, tandis qu'un courant d'air, exempt d'acide carbonique, fut introduit soit pendant l'ébullition seulement, si celle-ci durait assez longtemps, soit encore longtemps après, si l'ébullition n'avait lieu que quelques minutes. Dans le dernier cas l'air avait à passer par le liquide encore chaud pendant un temps assez long. La quantité d'air introduite fut toujours à peu près la même. Les résultats se trouvent dans le tableau suivant.

Temps d'ébullition. Minutes.	A Potasse. m.g.	B Chaux sodée. m.g.	C Acide sulfurique. m.g.	A + B + C Acide carbonique. m.g.
3	— 21.4	+ 21.6	+ 1.5	1.7
30	— 18.5	+ 18.9	+ 1.6	2.0
60	— 16.1	+ 18.2	+ 1.5	3.6
60	— 14.8	+ 16.2	+ 1.6	3.0
60	— 22.6	+ 25.1	+ 1.6	4.1
3	— 17.8	+ 22.2	+ 1.4	5.8

Il résulte de ces expériences que le poids total des appareils augmente d'une manière continue. La bière exposée à 39° à une pression de 30 m.m. ne manifesta pas une décomposition sensiblement plus forte au commencement de l'ébullition que lorsqu'elle avait bouilli pendant quelque temps. On pourrait être tenté de croire que la décomposition devient de plus en plus prononcée, mais l'augmentation du poids dont il s'agit ici me paraît trop petite pour justifier de

Digitized by Google

telles conclusions. On pourra admettre cependant que, bien que la décomposition indiquée soit mise hors de doute, elle est d'une telle valeur qu'elle n'aura pas d'influence sensible sur le dosage de l'acide carbonique, si le temps d'ébullition n'est pas exagéré.

La quantité d'acide carbonique que j'ai trouvée avec du moût ne diffère pas beaucoup de celle que la bière a fournie. 200 c.c. de moût houblonné, contenant 11.5% d'extrait sec [1]), bouilli pendant $1^1/_2$ heures, donna 5.3 m.g. de CO_2.

Les expériences suivantes permettent de fixer à peu près le temps d'ébullition de la bière pour le dosage de l'acide carbonique. Elles ont été exécutées au moyen de l'appareil décrit avec de la bière portée et dosée dans le ballon A avec les précautions connues. A chaque ébullition on introduisit de l'air pur pendant un temps assez long, de sorte que dans les cas où l'ébullition n'avait lieu que quelques minutes, l'air devait passer quelque temps par le liquide encore chaud.

I. A. 334.55 gr. de bière bouillis pendant 40 minutes donnèrent 1.0854 gr. CO_2 = 0.324%.
B. 336.26 gr. de la même bière bouillis pendant 5 minutes fournirent 1.1034 gr. CO_2 = 0.328%.

Une ébullition nouvelle du premier liquide pendant 30 minutes donna 4.2 m.g. CO_2, celle du second pendant 20 minutes donna 3.0 m.g. CO_2.

II. 361 34 gr. de bière, bouillis pendant 5 minutes, donnèrent 1.2233 m.g. CO_2 = 0.339%.

Le même liquide bouilli de nouveau à plusieurs reprises fournit dans 3 minutes d'ébullition 7.1 m.g. CO_2
4 „ „ 1.6 „ „
4 „ „ 2.2 „ „
5 „ „ 3.9 „ „

1) Ce Recueil 1891. p. 85.

Digitized by Google

III. A. 347.60 gr. de bière, bouillis pendant 10 minutes, donnèrent 1.1530 gr. $CO_2 = 0.332$ %.

B. 388.39 gr. de la même bière, bouillis pendant 10 minutes, donnèrent 1.2966 gr. $CO_2 = 0.334$ %.

IV. 300 c. c. de bière furent bouillis pendant 5 minutes. Une nouvelle ébullition pendant 3 minutes donna 2.0 m.g. CO_2.

Ces résultats, en rapport avec ceux du tableau précédent, montrent qu'une ébullition de 5 à 10 minutes suffit pour chasser l'acide carbonique du liquide. Une ébullition plus longue n'est donc pas de rigueur, cependant elle ne nuira non plus, si elle n'est pas exagérée, parce que la décomposition, dont la connaissance paraît utile à un autre point de vue, est trop faible pour se prononcer sensiblement dans les résultats de l'analyse.

Rotterdam,
Septembre 1893.

Laboratoire de la Société des Brasseries Heineken.

Digitized by Google

Analyse du phosphure d'étain par le brome liquide,

PAR M. C. A. LOBRY DE BRUYN.

Il y a plus d'un an l'occasion s'est présentée d'analyser quelques échantillons de phosphure d'étain, provenants de plusieurs fabriques. Pour dissoudre cet alliage je me suis servi d'une méthode qui, à ce qu'il paraît, peut être appliquée aussi avec avantage dans quelques autres cas.

L'on sait que, si l'on verse de l'eau régale sur du phosphure d'étain, il se dégage de l'hydrogène phosphoré qui, au cas où le dissolvant est concentré, est inflammable à l'air. Le développement de ce gaz diminue au contraire, quand on fait emploi d'un acide de plus en plus dilué. L'acide azotique se comporte à peu près de la même manière; avec un acide d'un p. sp. de 1.2 l'odeur de l'hydrogène phosphoré est encore manifeste. Donc pour empêcher une perte de phosphore il faut prendre des précautions spéciales.

Dans le but d'examiner si, en faisant usage d'une eau régale diluée par environ deux fois son volume d'eau, la quantité de phosphore qui se volatilise est encore notable, j'ai dissous 5.197 gr. d'un alliage à teneur très faible en phosphore (à savoir 0.795 %) dans cette eau régale diluée. Le ballon d'Erlenmeyer qui servit à la dissolution, muni d'un entonnoir à robinet qui contenait l'acide, fut relié à

Digitized by Google

un tube de Péligot contenant une solution de brome dans de l'acide chlorhydrique un peu dilué. Les gaz qui se développaient devaient donc passer par ce tube. La solution dans le ballon donnait 0.142 gr. de $Mg_2P_2O_7$, le contenu du Péligot 0.0055. Par conséquent 4 % environ du phosphore s'étaient volatilisés, malgré le fait que le ballon était rempli de vapeurs nitreuses chlorées et que l'alliage ne contenait que très peu de phosphore [1]).

Quoiqu'il soit possible probablement d'empêcher totalement une perte de phosphore en faisant emploi d'une haute couche d'eau régale diluée [2]), il m'a paru cependant qu'il valait mieux, surtout dans le cas où l'on a affaire à des alliages qui contiennent 5 à 6 % de P, d'employer un dissolvant qui ne soit pas acide. Comme tel je me suis servi avec succès du brome liquide (purifié par distillation), couvert d'une couche d'eau. Cet halogène, comme l'on sait, est déjà d'un emploi multiple en chemie analytique, soit sous forme de vapeur, soit dissous dans l'eau ou dans l'acide chlorhydrique. La solution aqueuse pourtant n'attaque presque pas le phosphure d'étain. Le brome liquide, employé tel quel, donnerait lieu à une réaction beaucoup trop violente. Cependant, si l'on fait passer cette réaction au dessous d'une couche d'eau, elle ne marche pas trop vite. L'eau joue le double rôle de calmer l'action des deux corps et de dissoudre en même temps le bromure métallique, sans qu'il soit possible qu'une formation d'hydrogène phosphoré ait lieu. Car l'acide bromhydrique qui se forme pendant la dissolution par la décomposition du bromure de phosphore est trop dilué pour nuire [3]).

La façon d'opérer est la suivante. On met dans un ballon

1) Avec un alliage de ± 5 % de P et une eau régale trop concentrée, une explosion du ballon peut avoir lieu, à cause de l'inflammation spontanée de l'hydrogène phosphoré.

2) Voir la note p. 266.

3) Dans les circonstances où j'ai opéré l'on obtient à la fin de l'opération une solution qui contient tout au plus 1.5 % de HBr.

Digitized by Google

de 60 à 80 c.c.m. un gramme environ de l'alliage en petits morceaux (2 à 4 par gramme), on y verse 40 à 50 c.c.m. d'eau et on couvre le flacon par un entonnoir. De 5 c.c.m. de brome, jaugés dans un cylindre, on ajoute d'abord ± 1 c.c.m., en plaçant le ballon dans de l'eau foide. Quoique la réaction qui se passe avec production de phénomènes lumineux, ne soit pas trop vive, il est nécessaire cependant d'éviter toute élévation de température un peu notable, parce qu'au cas contraire un dépôt gélatineux de bioxyde d'étain prend naissance. On ajoute tout le brome en 3 ou 4 portions. Après 5 à 10 minutes l'opération est achevée; il vaut mieux ne pas remuer le flacon, parce que le brome, en se dissolvant dans la solution aqueuse du bromure d'étain, réagit moins vivement. Si parfois de petites particules de l'alliage restent inattaquées, l'on ajoute encore un peu de brome, l'on chauffe légèrement au bain-marie et l'on abandonne le flacon pendant quelque temps à lui-même. Quand l'opération a bien réussi, l'on obtient une solution rouge-brune, limpide. Pour chasser alors l'excès de brome libre l'on verse le contenu du ballon dans une capsule en porcelaine, en lavant le ballon à quelques reprises par de l'acide chlorhydrique concentré, pour dissoudre les quelques flocons de bioxyde d'étain qui aient pu se former. Puis on dilue par le volume égal d'eau, et on évapore sur un bain-marie, légèrement chauffé, tout en tenant couvert d'abord la capsule par un verre de montre, pour éviter toute perte de la solution par les soubresauts possibles du brome liquide ou dissous, présent encore et chauffé jusqu'à l'ébulliton. Quand le brome liquide a disparu, l'on enlève le verre de montre et l'on évapore ensuite au bain-marie bouillant pour chasser tout le brome dissous, en prenant soin que l'évaporation ne dure pas trop longtemps. Car, quand la solution devient concentrée, des quantités notables d'étain pourraient se volatiliser. On peut alors doser l'étain en le précipitant sous forme de sulfure; il est plus simple cependant de séparer le métal par voie électrolytique, d'après la méthode de Classen. La

Digitized by Google

solution, versée dans la capsule de platine qui sert à l'électrolyse, est neutralisée d'abord par de l'ammoniaque jusqu'à ce que le précipité blanc ne soit que difficilement redissous, puis on ajoute une solution tiède concentrée d'oxalate d'ammonium. Pour l'électrolyse de deux solutions en une seule opération [1]) j'ai fait emploi de quatre éléments Bunsen. Il peut arriver que pendant l'électrolyse il se forme du brome libre, ce qu'on peut empêcher par l'addition d'oxalate d'ammonium. J'ai établi du reste que, même quand le développement de brome a duré quelque temps, les appareils en platine ne sont pas attaqués par l'halogène et qu'ils ont conservé leurs poids.

Quand l'étain est séparé, l'on dose le phosphore de la façon ordinaire en forme de phosphate de magnésium. Il est arrivé quelquefois qu'au cas où l'excès d'oxalate d'ammonium est encore notable, de l'oxalate de magnésium se précipite simultanément avec le phosphate ammoniacal. Il est donc nécessaire de répéter toujours la précipitation.

Si l'on veut doser la teneur en phosphore seul, l'analyse est de beaucoup simplifiée par le fait qu'on peut chasser l'étain par évaporation au bain-marie de la solution de son tétrabromure. Dans ce cas on évapore jusqu'à siccité la solution du bromure, additionnée d'acide chlorhydrique concentré. Si pendant l'opération de la dissolution de l'alliage la solution est restée limpide, on peut chasser à peu près tout l'étain [2]). Le résidu est repris par un peu d'acide chlorhydrique, on ajoute une solution d'hydrogène sulfuré et on filtre des quelques flocons de sulfure d'étain qui puissent s'être formés.

La liste suivante contient les résultats de plusieurs analyses (faites en commun avec M. F. H. VAN LEENT), effec-

1) Elle est achevée en 2 à 3 heures, les capsules étant chauffées doucement.

2) Dans le cas où il s'agit du dosage des impuretés, présentes dans l'étain métallique, on pourra sans doute employer cette volatilité pour chasser l'étain et le séparer ainsi du moins de la plupart des impuretés métalliques.

Digitized by Google

tuées presque toutes par la méthode au brome liquide, décrite ci-dessus.

Etain.	Phosphore.
97.60	2.22
97.90	2.0
97.2	2.45
94.4	5.73, 5.58, 5.6 [1])
95.03	4.85
94.98	5.0
95.2	4.57
98.55	1.05
95.9	4.15
95.73	4.3

L'on voit comment peut varier la composition de ces alliages qui tous ont été offerts comme contenant au moins 5 % de phosphore. Plusieurs autres analyses, faites dans les dernières années, m'ont fait voir que la majeure partie des phosphures d'étain du commerce, dits à 5 % de P, n'en contiennent que 1 à 2 %. La teneur en phosphore la plus élevée que j'ai observée est de 5.6 à 5.7 %, nombre donné aussi par KUNZEL [2]).

Il me semble que l'emploi du brome liquide, couvert d'une couche d'eau, puisse rendre encore plusieurs services en chimie analytique, notamment dans tous les cas où

---

1) Ce dosage de phosphore a été fait en attaquant l'alliage par de l'acide nitrique très-dilué, en chassant l'acide nitrique par évaporation, en dissolvant l'oxyde par de l'acide chlorhydrique et en précipitant l'étain par de l'hydrogène sulfuré. Cette opération qui par conséquent donne de bons résultats quant au dosage du phosphore, dure cependant beaucoup plus longtemps que la dissolution par le brome. De plus la solution dans l'acide chlorhydrique, diluée par de l'eau, étant toujours un peu opaque, ne saurait servir à l'électrolyse. Il semble que tout l'étain ne soit pas présent sous forme de tétrachlorure.

2) Broncelegierungen, 1875, p. 48. K. croit qu'il s'agit ici de la combinaison Sn_5P_2 qui exige 5.51 % P.

Digitized by Google

l'emploi des acides peut engendrer une perte de substances gazeuses (carbures d'hydrogène, hydrogène sulfuré). Je m'occupe déjà depuis quelque temps de l'application de cette méthode au dosage du carbone dans le fer et l'acier et, combinée à la méthode élégante de Rothe [1]), à l'analyse plus complète de ces métaux. Ils se dissolvent aussi promptement dans le brome liquide, le carbone restant intact. Les analyses faites jusqu'ici promettent de bons résultats.

De même on peut employer probablement le brome liquide comme dissolvant (aufschliessmittel) lors de l'analyse de quelques minéraux.

Laboratoire de la marine.

Amsterdam, Octobre 1893.

1) J. W. Rothe. Mitth. d. K. Versuchsanstalten in Berlin. 1892. p. 132.

Digitized by Google

Recherches refractométriques,

PAR M. J. F. EIJKMAN [1]).

(Suite).

Les mêmes proportions que nous venons d'indiquer pour les réfractions se retrouvent, mais plus évidentes, dans les dispersions des corps mentionnés.

Ainsi on calcule pour

Dispersions moléculaires.	Calculé.	Trouvé.
$C_6H_5 . COOH = \overset{C_6H_6}{1.48} + \overset{H . COOH}{0.27} - \overset{H_2}{0.04} =$	1.71	2.17
$C_6H_5 - C_6H_5 = \overset{2 \times C_6H_6}{2 \times 1.48} - \overset{H_2}{0.04} =$	2.92	4.11
$C_6H_5AzH_2 = \overset{C_6H_6}{1.48} + \overset{AzH_3}{0.20 \text{ (appr.)}} - \overset{H_2}{0.04} =$	1.64	2.26

Ici les valeurs trouvées pour les dispersions moléculaires sont donc de 12 à 30 fois la valeur de H_2 (= 0.04) plus grandes que les valeurs calculées.

Quant aux homologues voisins de ces corps, l'acide

1) Voir ce Recueil T. XII. p. 157.

Digitized by Google

phénylacétique $C_6H_5 . CH_2 . COOH$, le diphénylméthane, $C_6H_5 . CH_2 . C_6H_5$ et la benzylamine, $C_6H_5 . CH_2 . AzH_2$, quoiqu'ils contiennent un CH_2 de plus, ont des dispersions moléculaires bien inférieures, tandis que les homologues qu'on obtient en introduisant le CH_2 entre le noyau benzénique et un hydrogène (l'acide toluylique $C_6H_4 . CH_3 . COOH$, la toluidine $C_6H_4 . CH_3 . AzH_2$ [1]), ont au contraire des dispersions plus élevées.

Dispersions moléculaires.				Diff. pour CH_2.
Acide benzoïque $C_6H_5 . COOH$	= 2.17	+ CH_2	(1) Acide phénylacétique $C_6H_5 . CH_2 . COOH$ = 1.91	— 0.26
			(2) Acide toluylique $C_6H_4(CH_3)COOH$ = 2.39	+ 0.22
Aniline $C_6H_5AzH_2$	= 2.26	+ CH_2	(1) Benzylamine $C_6H_5 . CH_2 . AzH_2$ = 1.91	— 0.35
			(2) p. Toluidine $C_6H_4(CH_3)AzH_2$ = 2.47 [2])	+ 0.21

Dans les cas, où les valeurs de l'homologie sont positives (acide totuylique, toluidine) celles-ci sont de la même grandeur et bien identiques à celles qu'on peut déduire des homologues méthylés du benzène, comme le démontre l'aperçu suivant, où sont réunies les valeurs de dispersion pour les groupes CH_2, C_2H_4 et C_3H_6 des hydrocarbures benzéniques.

---

1) Le tolylbenzène $CH_3 . C_6H_4 . C_6H_5$ nous n'avons pu l'examiner, mais il nous semble hors de doute que la dispersion de ce corps soit plus élevée que celle du diphényle (4.11), tandis que pour le diphénylméthane on ne trouva que 3.44.

2) 2.46 pour l'ortho-toluidine d'après les dates de Mr. Brühl (Tabl. Landolt et Börnstein).

Digitized by Google

Dispersions moléculaires des benzènes

Méthylés.	Ethylés.	Propylés.
$C_6H_2(CH_3)^4 = 2.36$	$C_6H_4(C_2H_5)^2 = 2.23$	$C_6H_5C_3H_7 = 2.01$
$C_6H(CH_3)^5 = 2.54$	$C_6H(C_2H_5)^5 = 3.48$	
	$C_6(C_2H_5)^6 = 3.94$	

En soustrayant la dispersion moléculaire du benzène (1.48), le calcul donne pour chaque

(4) $CH_2 = 0.22$	(2) $C_2H_4 = 0.38$	(1) $C_3H_6 = 0.53$
(5) $CH_2 = 0.21$	(5) $C_2H_4 = 0.40$	
	(6) $C_2H_4 = 0.41$	

Ces valeurs restent aussi inaltérées dans les monophénols que nous avons examinés.

	(Phénol).	Trouvé.	Calculé.
Crésol (o. m. et p.)	$= 1.91 - 1.69 =$	0.22	0.22
Carvacrol (et Thymol)	$= 2.43 - 1.69 =$	0.74	0.75 C_3H_6 (0.53 + 0.22) 1°CH_2 4me CH_2
i-Butylphénol	$= 2.36 - 1.69 =$	0.67	0.67 (0.53 + 0.135)

Il s'ensuit que la dispersion, aussi dans les cas anormaux, montre un parallélisme parfait avec la réfraction, et nous pouvons donc conclure, qu'autant qu'on laisse intact l'union de deux groupes spéciaux. p. e. $C_6H_5 . COOH$, $C_6H_5 . AzH_2$ etc., les constantes optiques de cette combinaison restent aussi intactes et les CH_2 interposés entre le phényle et l'hydrogène y entrent avec leurs propres valeurs (celles des

Digitized by Google

chaînes latérales des homologues benzéniques), tandis que l'introduction d'un CH_2 entre les deux groupes spéciaux apporte une diminution (normalisation) des constantes optiques d'autant plus grande, que leur combinaison directe a eu lieu avec une plus grande augmentation de la dispersion; (acide phénylacétique, diphénylméthane, benzylamine etc.).

Après avoir démontré suffisamment que les valeurs de réfraction et de dispersion pour l'homologie, anormales dans les termes initiaux, deviennent constantes dans les termes avancés et égales pour toutes les séries différentes, la conception que nous en avons donnée implique que les valeurs des groupes terminaux sont également des constantes pour les termes avancés, c'est à dire indépendantes de la nature des séries d'où l'on puisse les calculer, et il nous reste donc à en faire le contrôle. Celui-ci peut se faire au moyen de plusieurs combinaisons, le plus rigoureusement au moyen des trois suivantes:

$$x - x,\ y - y \text{ et } y - x,$$

où x et y représentent ces groupes terminaux, c'est à dire des groupes spéciaux, OH, COOH, AzH_2, C_6H_5 etc., combinés à un nombre suffisant de CH_2 pour établir la normalisation.

Or nous pouvons, pour simplifier les calculs nécessaires, considérer les valeurs de tous les CH_2 comme normales, et calculer les valeurs des groupes terminaux exempts de CH_2, comme nous l'avons déjà fait pour les séries examinées, si seulement nous ne perdons pas de vue que ces chiffres ne représentent pas les valeurs réelles de ces groupes spéciaux (qui du reste ne peuvent être déduites d'une combinaison chimique [1]), et qu'ils ne valent comme base de calcul que pour les termes assez avancés des séries homologues.

---

1) Même la valeur normale $\alpha = 7.754$ pour CH_2 ne représente pas la

Digitized by Google

Parmi les corps examinés jusqu'ici, il n'y en a cependant que très peu qui peuvent servir au but proposé; pour les corps de la formule x $(CH_2)^n$ x, à groupes terminaux égaux, nous n'avons que les hydrocarbures saturés.

Une autre série qui pourrait venir en compte serait celle des hydrocarbures diphénylés; cependant le terme le plus avancé que nous avons pu examiner, le dibenzyle, quoique montrant avec l'homologue inférieur, le diphénylméthane, une réfraction pour CH_2 (A) à peu près normale, ne peut pas être considéré comme normalisé, parce qu'il n'est pas probable que l'influence réciproque des deux C_6H_5, si élevée [1]) d'après les dates du diphényle, serait déjà éteinte, lorsque dans les homologues du benzène la valeur normale de l'homologie ne commence qu'à partir du troisième terme. Or ceci indique la dispersion du CH_2 qui fut trouvée 0.19, au lieu de 0.135.

---

réfraction réelle de ce groupe; elle n'appartient qu'au CH_2 combiné à d'autres CH_2. Aussi la somme des équivalents de réfraction de C et de $2 \times H$ à l'état libre n'est pas représentée par $C + H_2 = CH_2 = 7.754$ (a).

1) Les constantes optiques, trouvées pour le triphénylméthane (voir les tabl. ci-après), prouvent aussi l'énorme influence que les groupes C_6H_5 voisins exercent l'un sur l'autre. En partant de l'équivalence optique des quatre hydrogènes du méthane, la substitution successive de ces hydrogènes par le phényle devrait causer une augmentation régulière des constantes optiques, si l'influence réciproque des phényles substitués était nulle. Cependant le contraire a lieu, comme le dénote le calcul suivant.

	Valeurs des C_6H_5 – (H) successifs.		
	Réfraction.		Dispersion.
	b	a	b—a
Toluène — CH_4	43.9	42.4	1.5
Diphénylméthane — Toluène	45.1	43.4	1.7
Triphénylméthane — Diphénylméthane	47.3	45.1	2.2

Il en résulte qu'il y a même une augmentation progressive avec le nombre des phényles substitués.

Digitized by Google

J'ai donc examiné encore quelques autres substances [1]), parmi lesquelles s'en trouvent plusieurs, appartenant à la formule $x(CH_2)^n x$; les résultats de cet examen sont réunis dans les tableaux suivants.

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Densité Température Vol. moléculaire.	$N\beta$. $(\beta - 1)$. VM. $\frac{\beta^2 - 1}{\beta^2 + 2}$ VM.	$N\alpha$. $(\alpha - 1)$. VM. $\frac{\alpha^2 - 1}{\alpha^2 + 2}$ VM.	$N\beta - N\alpha$ $(\beta - \alpha)$ VM $\left(\frac{\beta^2 - 1}{\beta^2 + 2} - \frac{\alpha^2 - 1}{\alpha^2 + 2}\right)$ VM.	N_A. $(A - 1)$ VM. $\frac{A^2 - 1}{A^2 + 2}$ VM.	Réfraction moléculaire calculée d'après les constantes usitées

Pentaméthylèneglycol.

$C_5H_{12}O_2$ (PM = 104). $HO(CH_2)^5OH$

0.9870	1.45623	1.44867	0.00756	1.43946	
11.5°	48.07	47,28	0.79	46.31	45.20
105.37	28.66	28.24	0.42	27.74	27.51
0.9445	1.43573	1.42822	0.00751	1.41908	
78°	47.98	47.15	0.83	46.15	45.20
110.11	28.78	28.34	0.44	27.81	27.51

Dibromure de triméthylène.

$C_3H_6Br_2$ (PM = 202). $BrCH_2 . CH_2 . CH_2Br$.

1.9874	1.53473	1.52233	0.01240	1.50724
14.8°	54.35	53.09	1.26	51.56
101.64	31.63	31.02	0.61	30.26

1) Plusieurs de ces corps je les dois encore à l'obligeance de Mr. le Prof. Franchimont, e. a. le pentaméthylèneglycol et la pentaméthylènediamine; à Mr. le Dr. van Dorp je dois l'heptylamine et l'octylamine, à Mr. le Prof. Markownikow un échantillon pur d'acide glutarique, pour lesquels j'exprime mes sincères remerciments. Les éthers des acides gras et de l'acide phénylacétique, de même que les éthers du guajacol ont été préparés en partant des acides correspondants purs et du guajacol pur cristallisé. L'éther cétylique du guajacol, préparé de la même façon que celui du phénol (tome XII N°. 3, p. 181), fut obtenu sous forme d'aiguilles fines avec un point de fusion de 54°. Tous ces corps, ainsi que les autres, tirés du commerce, furent soumis à une purification aussi soigneuse que possible; tous enfin furent distillés in vacuo ou à pression basse à l'exception de l'octylamine et de l'heptylamine, à cause des petites quantités disponibles.

Digitized by Google

1.8737	1.50149	1.48982	0.01167	1.47562
78°	54.06	52.80	1.26	51.27
107.81	31.79	31.16	0.63	30.39

Bromure de propyle (Brühl).

C_3H_7Br (PM = 123). $CH_3 . CH_2 . CH_2Br$.

1.3520	1.44055	1.43128	0.00927	1.41985
20°	40.08	39.23	0.85	38.20
90.98	23.97	23.56	0.41	23.02

Dicyanure d'éthylène.

$C_4H_4Az_2$ (PM = 80). $AzC . CH_2 . CH_2 . CAz$.

0.9686	1.41356	1.40664	0.00692	1.39822
83.8°	34.16	33.59	0.50	32.89
82.59	20.62	20.32	0.26	19.94

Diamine de pentaméthylène.

$C_5H_{14}Az_2$ (PM = 102). $AzH_2(CH_2)^5AzH_2$.

0.8736	1.46776	1.45889	0.00877	1.44809
16.6°	54.61	53.58	1.03	52.32
116.76	32.44	31.91	0.53	31.26

Propylamine.

C_3H_9Az (PM = 59). $CH_3 . CH_2 . CH_2 . AzH_2$.

0.7150	1.39184	1.38487	0.00697	1.37639
24.3°	32.34	31.76	0.58	31.06
82.52	19.64	19.33	0.31	18.95

Heptylamine.

$C_7H_{17}Az$ (PM = 115). $CH_3(CH_2)^6AzH_2$.

0.7689	1.42714	1.41954	0.00760	1.41029
26.5°	63.83	62.70	1.13	61.31
149.42	38.38	37.78	0.60	37.04

Octylamine.

$C_8H_{19}Az$ (PM = 129). $CH_3(CH_2)^7AzH_2$.

0.7769	1.43208	1.42449	0.00759	1.41525
26.8°	71.75	70.49	1.26	68.95
166.05	43.08	42.41	0.67	41.60

Digitized by Google

Acide glutarique.

$C_5H_8O_4$ (PM = 132). $COOH(CH_2)^3COOH$.

1.1919	1.43545	1.42793	0.00752	1.41878	
106.4°	48.23	47.39	0.84	46.38	46.62
110.75	28.93	28.49	0.44	27.96	28.01

Acide azélaïque.

$C_9H_{16}O_4$ (PM = 188). $COOH(CH_2)^7COOH$.

1.0287	1.43554	1.42808	0.00746	1.41900	
107.3°	79.60	78.23	1.37	76.57	76.38
182.76	47.74	47.03	0.71	46.15	45.89

Acide sébacique.

$C_{10}H_{18}O_4$ (PM = 202). $COOH(CH_2)^8COOH$.

0.9867	1.42700	1.41968	0.00732	1.41099	
133.3°	87.42	85.92	1.50	84.13	83.82
204.93	52.55	51.77	0.78	50.82	50 36

Oxalate de méthyle.

$C_4H_6O_4$ (PM = 118). $CH_3O.CO.CO.OCH_3$.

1.1199	1.38403	1.37734	0.00669	1.36920	
82.1°	40.46	39.76	0.70	38.90	39.18
105.37	24.64	24.25	0.39	23.79	23.54

Oxalate d'éthyle (Brühl).

$C_6H_{10}O_4$ (PM = 146). $C_2H_5O.CO.CO.OC_2H_5$.

1.0793	1.41564	1.40824	0.00740	1.39920	
20°	56.23	55.22	1.01	54.00	54.06
135.27	33.92	33.39	0.53	32.74	32.48

Malonate de méthyle.

$C_5H_8O_4$ (PM = 132) $CH_3OCO.CH_2.COOCH_3$.

1.1586	1.42078	1.41372	0.00706	1.40513	
15.1°	47.94	47.14	0.80	46.16	46.62
113.93	28.88	28.45	0.43	27.93	28.01

1.0807	1.39182	1.38536	0.00646	1.37750	
82.3°	47.87	47.08	0.79	46.12	46.62
122.17	29.08	28.66	0.42	28.13	28.01

Digitized by Google

Malonate d'éthyle.

$C_7H_{12}O_4$ (PM = 160). $C_2H_5OCO . CH_2 . COOC_2H_5$.

1.0581	1.42048	1.41342	0.00706	1.40483	
16.8°	63.58	62.51	1.07	61.22	61.50
151.22	38.30	37.74	0.56	37.05	36.95
0.9900	1.39234	1.38579	0.00655	1.37782	
80°	63.41	62.35	1.06	61.06	61.50
161.62	38.51	37.94	0.57	37.24	36.95

Succinate d'éthyle.

$C_8H_{14}O_4$ (PM = 174). $C_2H_5OCO(CH_2)^2COOC_2H_5$.

1.0462	1.42900	1.42193	0.00707	1.41333	
11.8°	71.35	70.17	1.18	68.74	68.94
166.32	42.88	42.26	0.62	41.50	41.42

Sébaçate d'éthyle.

$C_{14}H_{26}O_4$ (PM = 258). $C_2H_5OCO(CH_2)^8COOC_2H_5$.

0.9634	1.44312	1.43573	0.00739	1.42674	
18.3°	118.67	116.69	1.98	114.28	113.58
267.80	71.01	69.98	1.03	68.72	68.24

Formiate d'éthyle (Landolt).

$C_3H_6O_2$ (PM = 74). $H . COOC_2H_5$.

0.9064	1.36420	1.35800	0.00620	1.35045	
20°	29.73	29.23	0.50	28.61	28.32
81.64	18.21	17.93	0.28	17.59	17.26

Acétate d'éthyle (Landolt).

$C_4H_8O_2$ (PM = 88). $CH_3 . COOC_2H_5$.

0.9007	1.37709	1.37068	0.00641	1.36288	
20°	36.84	36.21	0.63	35.45	35.76
97.69	22.47	22.13	0.34	21.71	21.73

Propionate d'éthyle.

$C_5H_{10}O_2$ (PM = 102). $CH_3 . CH_2 . COOC_2H_5$.

0.8895	1.38871	1.38242	0.00629	1.37476	
19.5°	44.57	43.85	0.72	42.98	43.20
114.67	27.11	26.71	0.40	26.23	26.20

Digitized by Google

n. Butyrate d'éthyle.

$C_6H_{12}O_2$ (PM = 116). $CH_3 . CH_2 . CH_2 . COOC_2H_5$.

0.8829	1.39927	1.39271	0.00656	1.38473	
15.4°	52.46	51.60	0.86	50.55	50.64
131.39	31.80	31.33	0.44	30.77	30.67

Laurate d'éthyle.

$C_{14}H_{28}O_2$ (PM = 228). $CH_3(CH_2)^{10}COOC_2H_5$.

0.8679	1.44022	1.43279	0.00743	1.42375	
12°	115.64	113.69	1.95	111.32	110.16
262.70	69.32	68.30	1.02	67.06	66.43

Guajacol.

$C_7H_8O_2$ (PM = 124). $C_6H_4 . OH . OCH_3$ (1 : 2).

1.1287	1.55726	1.53833	0.01893	1.51529	
21.4°	61.22	59.14	2.08	56.61	55.76
109.86	35.38	34.38	1.00	33.15	33.06

Ether méthylique de guajacol.

$C_8H_{10}O_2$ (PM = 136). $C_6H_4 . OCH_3 . OCH_3$ (1 : 2).

1.0811	1.54681	1.52870	0.01811	1.50666	
21.2°	69.79	67.49	2.30	64.68	63.20
127.57	40.47	39.35	1.12	37.96	37.53

Ether éthylique de guajacol.

$C_9H_{12}O_2$ (PM = 148). $C_6H_4 . OC_2H_5 . OCH_3$ (1 : 2)

1.0505	1.53763	1.52077	0.01686	1.50025	
17.4°	77.79	75.35	2.44	72.38	70.64
144.69	45.23	44.04	1.19	42.58	42.00

Ether cétylique de guajacol.

$C_{23}H_{40}O_2$ (PM = 344). $C_6H_4 . OO_{16}H_{33} . OCH_3$ (1 : 2).

0.8749	1.47209	1.46121	0.01088	1.44797	
79.4°	187.78	183.45	4.33	178.19	174.80
397.76	111.40	109.19	2.21	106.41	104.58

Alcool propylique.

C_3H_8O (PM = 60). $CH_3 . CH_2 . CH_2OH$.

0.8108	1.39333	1.38688	0.00645	1.37903	
11.8°	29.11	28.63	0.48	28.05	27.61
74.00	17.67	17.42	0 25	17.10	17.01

Digitized by Google

Alcool n. butylique.

$C_4H_{10}O$ (PM = 74) $CH_3 . CH_2 . CH_2 . CH_2OH$.

0.8130	1.40642	1.39974	0.00668	1.39161	
15.5°	36.99	36.38	0.61	35.64	35.05
91.02	22.38	22.05	0.33	21.65	21.48
0.7607	1.37936	1.37307	0.00629	1.36541	
80.2°	36.90	36.29	0.61	35.55	35.05
97.28	22.50	22.17	0.33	21.76	21.48

Phénylacétate d'éthyle.

$C_{10}H_{12}O_2$ (PM = 164). $C_6H_5 . CH_2 . COOC_2H_5$.

1.0385	1.51153	1.49780	0.01373	1.48097	
11.7°	80.78	78.61	2.17	75.96	76.08
157.92	47.35	46.27	1.08	44.93	45.16

Sébaçate de méthyle.

$C_{12}H_{22}O_4$ (PM = 230). $CH_3OOC(CH_2)^8COOCH_3$.

0.9432	1.42070	1.41364	0 00706	1.40505	
78°	102.59	100.87	1.72	98.77	98.70
243.85	61.80	60.89	0.91	59.77	59.30

p. Toluidine.

C_7H_9Az (PM = 107). $C_6H_4(CH_3)AzH_2$ (1 : 4).

0.9339	1.55209	1.53063	0.02146	1.50451
78.9°	63.25	60.79	2.46	57.80
114.57	36.62	35.43	1.19	33.95

Triphénylméthane.

$C_{19}H_{16}$ (PM = 244). $(C_6H_5)^3CH$.

1.0081	1.60208	1.57879	0.02329	1.55044	
106.5°	145.73	140.09	5.64	133.23	130.98
242.02	83.04	80.41	2.63	77.18	76.80

Acide lévulique.

$C_5H_8O_3$. (PM = 116). $CH_3 . CO . CH_2 . CH_2 . COOH$.

1.1431	1.45011	1.44211	0.00800	1.43237	
14.8°	45.68	44.86	0.82	43.88	43.91
101.48	27.28	26.86	0.42	26.34	26 45
1.0877	1.42684	1.41917	0.00767	1.40984	
82.4°	45 52	44.70	0.82	43.71	43.91
106.65	27.37	26.94	0.43	26.41	26.45

Quoique pour le contrôle en vue il aurait suffi d'examiner un seul terme élevé de chaque série $x(CH_2)^n x$, nous en

Digitized by Google

avons examiné plusieurs, afin de vérifier aussi pour ces séries les valeurs normales de l'homologie. Comme le démontre l'aperçu suivant, elles donnent absolument les mêmes valeurs que celles qui furent obtenues auparavant.

	Nombre des CH_2.	Réfraction.			Dispersion.
		β	α	A	$\beta - \alpha$
Octylamine — Propylamine =	5 ×	7.88	7.75	7.58	0.136
Acide sébacique — glutarique [1]) =	5 ×	7.89	7.75	7.59	0.134
Sébaçate — succinate d'éthyle [2]) =	6 ×	7.89	7.75	7.59	0.133
Laurate — propionate d'éthyle [2]) =	9 ×	7.90	7.76	7.59	0.137
Guajacolate de cétyle — éthyle [1]) =	14 ×	7.90	7.76	7.60	0.136

1) Comme correction de température nous avons appliqué $\frac{3}{1000}$ (ca. 80°), $\frac{4}{1000}$ (ca. 105°), $\frac{5}{1000}$ (ca. 130°).

2) Les éthers des acides mono- et bibasiques permettent encore de calculer pour la température ordinaire les valeurs de l'homologie pour la formule $(n^2 - 1) / (n^2 + 2)$ VM. On déduit des deux séries les mêmes valeurs :

$$\beta = 4.69,\ \alpha = 4.62 \text{ et } A = 4.535,\ (\beta - \alpha) = 0.07.$$

Avec ces chiffres nous pourrions donc effectuer les calculs analogues à ceux que nous venons de faire pour la formule $(n - 1)$ VM. Je crois cependant pouvoir m'en abstenir. Si l'on calcule pour les valeurs extrêmes de l'indice de réfraction des corps liquides, dont nous nous occupons (n = ca. 1.35 — 1.65), la relation des grandeurs $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ et $n - 1$, on trouve que celle-ci répond assez exactement à une fonction linéaire qui peut être exprimée (à quelques dix-millièmes près) par l'équation $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} / n - 1 = 0.856 - 0.1785\ n$.

Ceci explique pourquoi pour les valeurs de l'homologie on trouve pour la formule en n^2 des régularités semblables à celles qui ont été obtenues pour la formule en n. La formule en n^2 n'a donc pas d'avantage sur celle en n, mais a le désavantage de donner des écarts plus grands pour des températures différentes.

Digitized by Google

Pour les membres initiaux on trouve aussi des divergences pour les valeurs de l'homologie, qui sont tantôt abaissées tantôt agrandies.

	β	α	A
Acétate — formiate d'éthyle (LANDOLT) . . .	7.11	6.98	6.84
Malonate — oxalate de méthyle	7.36	7.26	7.14
Malonate d'éthyle — malonate de méthyle . .	7.82	7.68	7.53
Ether méthylique de guajacol — guajacol . .	8.57	8 35	8.07
Ether éthylique — méthylique de guajacol . .	8.00	7.86	7.70

Ces exemples prouvent ensuite que la valeur de l'homologie dans les éthers est très différente, selon que le CH_2 est introduit dans le radical de l'acide (malonate — oxalate de méthyle) ou dans celui de l'alcool (malonate d'éthyle — malonate de méthyle), et cela explique que pour les métamères, parmi les membres initiaux des éthers des acides gras, on a trouvé des constantes optiques différant entre elles considérablement. Au contraire nous pouvions prédire que les éthers métamères, dont le radical de l'acide et celui de l'alcool contiennent un nombre élevé de CH_2, montreront des réfractions et des dispersions moléculaires identiques, p. e. le butyrate de cétyle et le laurate d'octyle ou le palmitate de butyle etc.

En procédant au contrôle proposé, nous calculons d'abord les valeurs des groupes spéciaux au moyen des dates obtenues pour des corps de la formule x (CH_2) x, en soustrayant pour chaque CH_2 la valeur normale de l'homologie et en divisant la différence par deux.

Ainsi l'on trouve pour

Digitized by Google

x	β	α	A	(E)	Calculé d'après les dates
$-CH_3$	8.965	8.81	8.615	$\pm$ 0.02	de l'hexane (Brühl) $CH_3 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_3$.
$-Br$.	15.34	14.92	14.40	„ 0.03	du dibromure de triméthylène $BrCH_2 . CH_2 . CH_2Br$.
$-CAz$	9.22	9.07	8.88	„ 0.02	du dicyanure d'éthylène [1]) $AzC . CH_2 . CH_2 . CAz$.
$-AzH_2$	7.58	7.41	7.19	„ 0.03	de la diamine de pentaméthylène $AzH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . AzH_2$.
$-COOH$	12.35	12.15	11.89	„ 0.04	des acides sébacique et azélaïque $COOH(CH_2)^{8\ -\ 7}COOH$.
$-COOC_2H_5$	27.77	27.33	26.78	„ 0.06	du sébaçate d'éthyle $C_2H_5OOC(CH_2)^8COOC_2H_5$.
$-COOCH_3$	19.90	19.58	19.18	„ 0 05	du sébaçate de méthyle $CH_3OOC(CH_2)^8COOCH_3$.

Les valeurs suivantes ont été calculées au moyen des deux combinaisons $CH_3 - (CH_2)^n - CH_3$ (paraffines) et $CH_3 - (CH_2)^n - y$ (cétones, oximes, amides etc.).

y	β	α	A	(E)	Calculé d'après l'hexane et
$-OH$	4.35	4.30	4.25	$\pm$ 0.04	l'alcool n. butylique [1])
$-C_6H_5$	45.20	43.62	41.69	„ 0.07	le propylbenzène
$-COCH_3$	17.51	17.20	16.82	„ 0.06	la méthylhexylcétone
$-COAzH_2$	16.47	16.06	15.57	„ 0.06	l'heptylamide
$-CH : AzOH$	17.71	17.25	16.69	„ 0.06	l'oenanthaldoxime
$-J$	25.59	24.56	23.32	„ 0.15	l'iodure de cétyle
$-OC_6H_5$	48.94	47.19	45.06	„ 0.17	le phénate de cétyle
$-O . C_6H_4 . OCH_3$ (1 : 2)	61.04	58.88	56.26	„ 0.18	le guajacolate de cétyle
$-CO-$	8.22	8.07	7.90	„ 0.06	la dipropylcétone

1) Bien que le dicyanure d'éthylène ne contienne que deux CH_2, il est probable que la normalisation est établie, parce que les constantes

Digitized by Google

Il est évident que des erreurs de plusieurs millièmes peuvent adhérer à tous ces chiffres, surtout à ceux qui sont calculés au moyen de deux systèmes différents (y, dernier tableau), parce que l'erreur expérimentale de $\frac{1}{1000}$ dans les chiffres élevés, dont ils sont déduits, retombe entièrement sur eux.

Ainsi on trouva p. e. pour l'odure de cétyle $a = 149.68$ (corr.). Si l'on admet, que ce chiffre peut être erroné de $\frac{1}{1000}$, la vraie valeur serait 149.68 ± 0.15, et cette faute de ± 0.15 détermine par conséquent l'erreur dans le chiffre calculé pour l'iode (24.56), ce qui revient à une faute d'environ 6 millièmes. Nous avons donc évalué les grandeurs de ces erreurs pour les différents groupes, qui sont indiquées par (E) dans la dernière colonne des tableaux précédents.

En combinant maintenant les valeurs de deux de ces groupes spéciaux, déduites de deux séries différentes $x\,(CH_2)^n\,x$ et $y\,(CH_2)^n\,y$, nous pouvons calculer celles des termes avancés d'une troisième série $x\,(CH_2)^n\,y$ au moyen des constantes de l'homologie, et ces valeurs devront alors être identiques avec celles qui ont été trouvées par l'expérience (entre les limites de l'erreur admissible).

---

trouvées pour l'acétonitrile $CH_3 . CAz$ et le propionitrile $CH_3 . CH_2 . CAz$ indiquent une valeur normale pour le premier CH_2.

Quoique nous ayons examiné le pentaméthylèneglycol, les valeurs pour OH ont été déduites de celles de l'alcool n-butylique, parce qu'il est difficile d'obtenir le glycol absolument libre de toute trace d'eau, surtout comme nous n'avions que quelques grammes à notre disposition. Un contenu en eau amoindrit considérablement l'indice de réfraction du glycol ($n_A = 1.44$, eau $= 1.33$), tandis que les densités du glycol et de l'eau sont peu différentes (0.99 et 1.—). Calculé d'après les dates obtenues pour le dit glycol, nous avons OH $= 4.31$ (β), 4.26 (a) et 4.18 (A), ce qui du reste correspond assez bien avec les chiffres déduits de l'alcool butylique. La différence peut être expliquée par un contenu en eau dans le glycol de 1 pour cent.

L'alcool butylique, comme l'alcool propylique, fut obtenu exempt d'eau par distillation fractionnée avec du sodium.

Digitized by Google

1. Bromures d'alkyles norm.

$CH_3 - (CH_2)^n - Br$.

Le calcul a été fait d'après les valeurs de CH_3 (déduites de l'hexane) et de Br (déduites du dibromure de triméthylène).

		Trouvé.	Calculé.
Bromure de propyle $CH_3 - (CH_2)^2 - Br$ (Brühl).	β	40.08	40.09
	α	39.23 ± 0.04	39.24 ± 0.05
	A	38.20	38.20

2. Cyanures d'alkyles norm.

$CH_3 - (CH_2)^n - CAz$.

Le calcul a été fait d'après l'hexane et le dicyanure d'éthylène.

Propionitrile $CH_3 - CH_2 - CAz$	β	26.05	26.08
	α	25.62 ± 0.03	25.64 ± 0.04
	A	25.10	25.09

3. Amines prim. norm. $CH_3 - (CH_2)^n - AzH_2$.

Le calcul a été fait d'après l'hexane et la diamine de pentaméthylène.

Propylamine $CH_3 - (CH_2)^2 - AzH_2$	β	32.34	32.33
	α	31.76 ± 0.03	31.73 ± 0.05
	A	31.06	30.99
Heptylamine $CH_3 - (CH_2)^6 - AzH_2$	β	63.83	63.88
	α	62.70 „ 0.06	62.75 „ 0.05
	A	61.31	61.35
Octylamine $CH_3 - (CH_2)^7 - AzH_2$	β	71.75	71.77
	α	70.49 „ 0.07	70.50 „ 0.05
	A	68.95	68.94

4. Acides gras norm. $CH_3 - (CH_2)^n - COOH$.

Le calcul a été fait d'après l'hexane et les acides bibasiques.

Acide propionique $CH_3 - (CH_2)^2 - COOH$ . . .	β	29.21	29.22
	α	28.71 ± 0.03	28.72 ± 0.06
	A	28.10	28.10

Digitized by Google

	Trouvé.		Calculé.	
Acide butyrique $CH_3 - (CH_2)^3 - COOH$ . . .	β 37.14 α 36.50 A 35.71	± 0.04	37.11 36.47 35.69	± 0.06
Acide heptylique $CH_3 - (CH_2)^5 - COOH$ . . .	β 60.76 α 59 72 A 58.45	„ 0.06	60.78 59.73 58.46	„ 0.06
Acide nonylique $CH_3 - (CH_2)^7 - COOH$ . . .	β 76.51 α 75.19 A 73.58	„ 0.07	76.56 75.24 73.64	„ 0.06
Acide laurique $CH_3 - (CH_2)^{10} - COOH$ . . .	β 100.25 α 98.53 A 96.45	„ 0.10	100.23 98.50 96.41	„ 0.06
Acide palmitique $CH_3 - (CH_2)^{14} - COOH$ . . .	β 131.76 α 129.51 A 126.79	„ 0.13	131.79 129.52 126.77	„ 0.06
Acide stéarique $CH_3 - (CH_2)^{16} - COOH$ . . .	β 147.50 α 145.00 A 141.96	„ 0.14	147.57 145.02 141.95	„ 0.06
Acide cérotique $CH_3 - (CH_2)^{25} - COOH$ . . .	β 218.54 α 214.78 A 210.21	„ 0.21	218.57 214.81 210.26	„ 0.06

5. Ethers éthyliques des acides gras.

$$CH_3 - (CH_2)^n - COOC_2H_5.$$

Le calcul a été fait d'après l'hexane et les éthers des acides bibasiques.

Propionate d'éthyle $CH_3 - (CH_2) - COOC_2H_5$ . .	β 44.57 α 43.85 A 42.98	± 0.04	44.63 43.90 42.99	± 0.08
Butyrate d'éthyle $CH_3 - (CH_2)^2 - COOC_2H_5$ . .	β 52.46 α 51.60 A 50.55	„ 0.05	52.52 51.65 50.58	„ 0.08
Laurate d'éthyle $CH_3 - (CH_2)^{10} - COOC_2H_5$ . .	β 115.64 α 113.69 A 111.32	„ 0.11	115.63 113.68 111.30	„ 0.08

Digitized by Google

6. Corps phénylés. $C_6H_5 - (CH_2)^n - x$.

Le calcul a été fait comme ci-dessus, mais avec le propylbenzène au lieu de l'hexane.

			Trouvé.	Calculé.
Acide phénylacétique	$C_6H_5 - (CH_2) - COOH$.	β	65.33	65.45
		α	63.41 ± 0.06	63.52 ± 0.11
		A	61.07	61.17
Acide phénylpropionique	$C_6H_5 - (CH_2)^2 - COOH$.	β	73.21	73.34
		α	71.13 „ 0.07	71.28 „ 0.11
		A	68.63	68.76
Acide phénylvalérianique	$C_6H_5 - (CH_2)^4 - COOH$.	β	89.06	89.12
		α	86.68 „ 0.09	86.79 „ 0.11
		A	83.82	83 94
Phénylacétate d'éthyle	$C_6H_5 - (CH_2) - COOC_2H_5$.	β	80.78	80.86
		α	78.61 „ 0.08	78.70 „ 0.13
		A	75.96	76.06
Phényléthylamine	$C_6H_5 - (CH_2)^2 - AzH_2$.	β	68.58	68.56
		α	66.53 „ 0.07	66.54 „ 0.10
		A	64.05	64.06

7. Acides gras acétylés.

$CH_3CO - (CH_2)^n - COOH$.

Le calcul a été fait d'après la méthylhexylcétone et les acides bibasiques.

Acide lévulique $CH_3 . CO - CH_2 - CH_2 - COOH$.	β	45.68	45.64
	α	44.86 ± 0.04	44.86 ± 0.10
	A	43.88	43.89

Même sans avoir recours aux chiffres indiquant les erreurs admissibles (E) mis à côté des réfractions moléculaires, on s'aperçoit aisément de la bonne concordance entre les valeurs trouvées et calculées, et je me crois en droit de la considérer comme une preuve de justesse non seulement de ce que nous venons d'avancer, mais aussi des valeurs numériques trouvées pour les différents corps examinés.

(*A suivre.*)

Digitized by Google

Dérivés ammoniacaux cristallisés d'hydrates de carbone,

PAR M.M. C. A. LOBRY DE BRUYN et A. P. N. FRANCHIMONT.

(Communication provisoire.)

La transformation directe des hydrates de carbone en dérivés ammoniacaux cristallisés n'a pas été observée jusqu'ici. L'on connaît, il est vrai, quelques corps qui appartiennent à cette classe de substances; en premier lieu la soi-disante glucosamine de LEDDERHOSE, préparée sous forme de chlorhydrate, si l'on fait bouillir la chitine des coléoptères avec de l'acide chlorhydrique; cette base a été étudiée encore par M. F. TIEMANN [1]). En second lieu l'isoglucosamine et l'acrosamine de M. EMIL FISCHER [2]), préparées toutes les deux sous forme de sels par voie indirecte, à savoir par réduction des osazones (de la d-glucosazone et de l'acrosazone). Les bases elles-mêmes cependant n'ont pas été préparées jusqu'ici à l'état de pureté; l'on n'a pu obtenir que des substances sirupeuses.

La transformation directe par l'ammoniaque des hydrates de carbone en corps basiques cristallisés offre en tout cas quelque intérêt, pour la chimie pure tout aussi bien que pour la physiologie végétale. Car les hydrates de carbone

---

1) Ber. **17**, p. 241; **19**, p. 49.

2) Ber. **19**, p. 1920; **20**, p. 2566.

Digitized by Google

sont les produits primaires, observés jusqu'ici, qui prennent naissance lors de l'assimilation de l'acide carbonique par les plantes. Eh bien si l'on doit accepter que les substances azotées des végétaux doivent leur origine aux hydrates de carbone, les bases mentionnées pourraient jouer un rôle intermédiaire quelconque.

Le dérivé ammoniacal cristallisé de la d-glucose a été observé par nous pour la première fois au commencement de cette année, lors d'une recherche comparative sur les propriétés chimiques des deux pentacétates de la glusose [1]). Peu à peu il prend naissance sous forme de petites aiguilles qui s'agglomèrent en agrégats cristallins, quand on dissout les deux isomères dans de l'ammoniaque alcoolique.

La même base a été préparée aussi par voie directe en partant de la glucose ordinaire. L'on sait qu'en général les hydrates de carbone ne se dissolvent pas ou presque pas dans l'alcool ordinaire absolu; la solubilité dans l'alcool méthylique est un peu plus grande, notamment pour quelques-uns d'entre eux. Cependant la présence de l'ammoniaque dans l'alcool augmente cette solubilité; peu encore pour la plupart des hydrates de carbone dans le cas de l'alcool éthylique, mais d'une façon remarquable et notable dans le cas de l'alcool méthylique [2]). C'est ainsi que la d-glucose, à peu près insoluble dans l'ammoniaque éthylalcoolique, se dissout abondamment dans l'ammoniaque méthylalcoolique (100 à 125 gr. par 0.5 L.). Si l'on abandonne cette solution à elle-même pendant quelques semaines, l'on voit se former peu à peu la d-glucosamine en forme d'agrégats cristallins, le pouvoir rotatoire s'abaissant peu à peu [3]). Cette d-glucosamine est isomère mais non identique

---

1) Acad. R. d'Amsterdam. Juin 1893. — Ce Rec. XI, p. 106.

2) Cette solution a été recommandée par l'un de nous au lieu de l'ammoniaque éthylalcoolique, surtout parce qu'elle contient à peu près deux fois plus d'ammoniaque. (Ce Rec. XI, p. 155 et Ber. **26**, p. 268.)

3) Cette observation date aussi des premiers mois de cette année.

Digitized by Google

à la glucosamine de la chitine. Ceci ne pourrait étonner. parce que la substance sirupeuse que TIEMANN et SCHEIBLER [1]) ont obtenue de cette dernière glucosamine au moyen d'acide nitreux, n'est pas fermentescible.

Le sucre de lait et la galactose, insolubles dans l'ammoniaque éthylalcoolique, se dissolvent également dans l'ammoniaque méthylalcoolique, quoique moins que la d-glucose. Dans le sein de ces solutions des bases cristallisées se forment aussi après quelque temps. La lactosamine est, à ce qu'il semble, une aldéhyde-ammoniaque.

La fructose se dissout non seulement dans l'ammoniaque méthylalcoolique, mais de même assez bien dans l'ammoniaque éthylalcoolique. Il se forme également mais lentement des corps basiques, le pouvoir rotatoire changeant simultanément. L'on obtient un corps amorphe vitreux et un corps cristallisé (peut-être des isomères) qui ont la même teneur en azote que la d-glucosamine. Il est probable qu'on ait affaire ici, à l'état de corps pur, à l'isoglucosamine de M. EMIL FISCHER, que ce savant a pu transformer en fructose au moyen d'acide nitreux.

Les quatre substances basiques mentionnées présentent des différences quant à leur stabilité La d-glucosamine et la lactosamine p. e. abandonnent leur ammoniaque, si on les fait bouillir quelque temps avec de l'acide sulfurique à $^1/_{10}$ n., de sorte qu'on peut aisément doser l'azote par titrage. La solution aqueuse de la lactosamine sent l'ammoniaque après quelque temps. La fructosamine au contraire est plus stable; l'azote ne se laisse pas éloigner par chauffage avec de l'acide sulfurique dilué. Au contraire pour le dosage de l'azote d'après la méthode de KJELDAHL il faut un échauffement de longue durée, fait dû peut-être à une condensation interne et à la formation de substances à noyaux azotés.

L'examen de ces substances basiques, pour lesquelles le

1) Ber. **17**, p. 246; v. E. FISCHER, Ber. **20**. p. 2566.

Digitized by Google

nom général d'osamines ne saurait être que provisoire, sera poursuivie [1]).

L'application de l'emploi de la solution de l'ammoniaque dans l'alcool méthylique, lors de l'étude des hydrates de carbone, pourra rendre sans doute plusieurs services encore.

Amsterdam — Leide,
Octobre 1893.

---

1) M. F. H. van Leent a commencé l'étude de la galactose et du sucre de lait (et de ses modifications), par rapport à l'ammoniaque méthylalcoolique dans le laboratoire de l'un de nous (L. d. B.).

Digitized by Google

Synthèse de la dioxime de l'oxanilide (oxalène-dianilidoxime),

PAR M. A. F. HOLLEMAN.

Dans les „Berichte", T. 26, 1405 j'ai démontré, que par l'action de l'aniline sur le prétendu „dibromenitroacétonitrile" (nommé maintenant dibromeglyoximperoxyde), il se forme une combinaison $C_{14}H_{14}Az_4O_2$ qui, par sa décomposition en oxanilide et en hydroxylamine, ainsi que par ses autres propriétés chimiques, doit être envisagée comme la dioxime de l'oxanilide:

$$\begin{array}{c} C_6H_5AzH\,.\,C = AzOH \\ | \\ C_6H_5AzH\,.\,C = AzOH. \end{array}$$

Ce composé n'est donc autre chose qu'un produit de substitution de la combinaison $C_2H_6Az_4O_2$:

$$\begin{array}{c} H_2Az\,.\,C = AzOH \\ | \\ H_2Az\,.\,C = AzOH \end{array}$$

préparée par M. E. FISCHER [1]) par la combinaison du cyanogène et de l'hydroxylamine, et nommée par lui oxalamidoxime. En effet, il donne la réaction caractéristique [2]) des amidoximes avec la liqueur de FEHLING ou D'OST.

---

1) **B. 22**, 1930.
2) **B. 22**, 1937.

Digitized by Google

M. TIEMANN [1]) obtint simultanément avec M. FISCHER l'oxalamidoxime, mais nommait ce corps oxalène-diamidoxime. Il préparait la combinaison en question par l'action de l'hydroxylamine sur les combinaisons qui se forment par la saturation d'une base aromatique primaire avec le gaz cyanogène. Comme produit secondaire il obtint dans cette réaction l'oxalène-anilidoxime-amidoxime

$$\begin{array}{c} C_6H_5HAz\,.\,C = AzOH \\ | \\ H_2Az\,.\,C = AzOH, \end{array}$$

mais l'oxalène-dianilidoxime, c'est-à-dire la combinaison décrite par moi l. c., ne fut pas trouvée.

Il semblait possible de l'obtenir par l'action de l'aniline sur l'oxalène-diamidoxime; cependant M. ZINKEISEN [2]) a essayé de plusieurs manières de substituer dans l'oxalène-diamidoxime les groupes amido par des groupes anilido, mais sans réussir.

Une autre méthode pour parvenir à la synthèse de l'oxalène-dianilidoxime est donnée par le fait, découvert par M. EPHRAIM [3]), que la dithiooxamide réagit avec l'hydroxylamine pour donner l'oxalène-diamidoxime:

$$\begin{array}{c} H_2Az\,.\,C = S \\ | \\ H_3Az\,.\,C = S \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} H_2Az\,.\,C = AzOH \\ | \\ H_2Az\,.\,C = AzOH. \end{array}$$

En effet, en faisant réagir la dithiooxanilide avec l'hydroxylamine, j'ai obtenu l'oxalène-dianilidoxime désirée:

$$\begin{array}{c} C_6H_5HAz\,.\,C = S \\ | \\ C_6H_5HAz\,.\,C = S \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} C_6H_5HAz\,.\,C = AzOH \\ | \\ C_6H_5HAz\,.\,C = AzOH. \end{array}$$

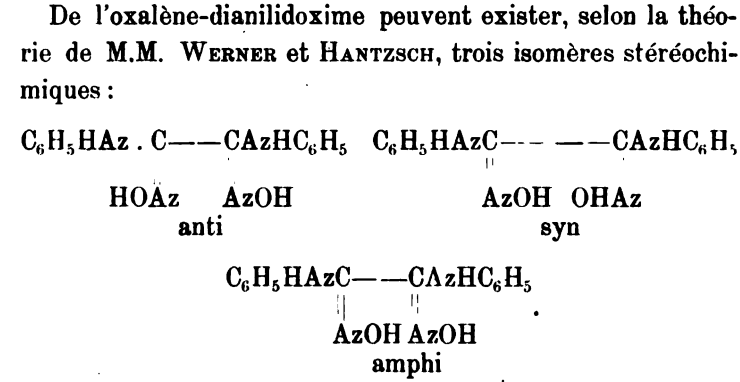
Ajoutons que la substitution directe des atomes d'oxygène de l'oxanilide par les groupes oxamido n'a pas réussi, quoique j'en aie fait plusieurs tentatives.

---

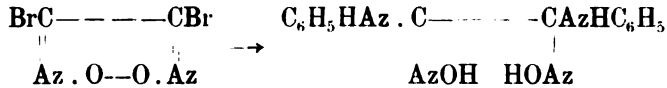
1) **B. 22,** 1936.
2) **B. 22,** 2955.
3) **B. 22,** 2306.

Digitized by Google

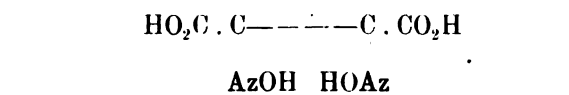
De l'oxalène-dianilidoxime peuvent exister, selon la théorie de M.M. Werner et Hantzsch, trois isomères stéréochimiques :



La combinaison, prenant naissance par l'action de l'aniline sur le dibromeglyoximeperoxyde, doit avoir la structure syn



d'autant plus que l'isomère syn doit être le plus stable des trois. En effet, on sait par les recherches de M. Hantzsch [1]) et de ses élèves que le groupe hydroxyle des oximes a une tendence à s'éloigner des groupes dits positifs et de s'approcher de ceux dits négatifs. Il était donc aussi très probable, que l'oxalène-dianilidoxime, se formant de la dithiooxanilide et de l'hydroxylamine, eût la structure syn. Il est vrai que M. Söderbaum [2]) obtint par l'action de l'hydroxylamine sur l'acide dioxytartrique, en opérant à basse température, comme produit primaire l'isomère syn, labile dans ce cas :



Cependant, en concentrant sa solution éthérique sur le bain-marie, ce corps syn se convertit déjà dans l'isomère stable

1) **B. 25,** 2167.
2) **B. 24,** 1215.

Digitized by Google

anti. L'action de l'hydroxylamine sur la dithiooxanilide n'ayant lieu que dans le bain-marie bouillant, la formation d'un isomère labile comme produit primaire semble exclue. En effet l'oxalène-dianilidoxime, obtenue soit du dibromeglyoximperoxyde, soit de la dithiooxanilide, sont identiques.

Voici les détails expérimentaux de cette recherche.

Préparation de la dithiooxanilide.

M. Wallach [1]) a découvert cette combinaison. Parce qu'il ne décrit sa préparation que très sommairement, il me semble utile d'y ajouter quelques observations. 4.8 gr. ou un multiple de l'oxanilide bien sèche sont mis dans une petite cornue avec 8.5 gr. ou un multiple de pentachlorure de phosphore. On chauffe dans un bain d'huile à 110°. Après quelque temps la masse se liquéfie et il distille du $POCl_3$. On tient la température à la même hauteur pendant une demi-heure; ensuite on éloigne le $POCl_3$ restant par distillation dans le vide.

Le résidu dans la cornue est dissout dans environ 50 c.M.^{3} de benzine; à travers cette solution on dirige un courant de gaz hydrogène sulfuré bien sec. Le liquide se colore de plus en plus pendant l'opération; on la termine quand des gouttes noires et visqueuses commencent à se déposer sur les parois du vase. Le rendement de dithiooxanilide dépend beaucoup du moment où l'on cesse à introduire le gaz hydrogène sulfuré. Quand on le poursuit trop longtemps, il se forme une masse noire très visqueuse, d'où l'on ne peut tirer que peu de la combinaison désirée. Si au contraire l'on cesse trop tôt, le produit primaire chloré n'est pas attaqué entièrement. Parce qu'il est assez difficile de con-

1) B. 12, 1065; 13, 528.

naître le juste moment pour cesser l'action du gaz nommé, le rendement peut différer beaucoup. Le rendement maximum qui fut obtenu était de 50% du poids de l'oxanilide.

Après l'introduction de l'hydrogène sulfuré on verse la liqueur dans une solution diluée de soude caustique, on agite fortement, on sépare la liqueur benzénique de la solution aqueuse, et on introduit dans celle-ci un courant de dioxyde de carbone qui précipite la dithiooxanilide à peu près pure. Une cristallisation dans l'alcool suffit pour la purifier tout-à-fait. La combinaison se présente alors sous forme de belles aiguilles luisantes de couleur rouge-vif. Elle fond à 133°, comme l'a déjà trouvé M. WALLACH l. c. Le point de fusion à 80°, que mentionne M. VORLÄNDER [1]), ne fut pas observé par moi.

N'ayant pas trouvé d'analyse de la dithiooxanilide, j'en ai dosé l'azote selon la méthode de KJELDAHL:

0.1948 gr. donnèrent une quantité d'ammoniaque équivalente à 13.8 c.M.^{3} $^1/_{10}$ normal d'acide.

Calculé pour $C_{14}H_{12}Az_2S_2$:		Trouvé:
Az	10.3	9.9

ACTION DE L'HYDROXYLAMINE SUR LA DITHIOOXANILIDE.

5 gr. de dithiooxanilide sont mises en contact avec une solution alcoolique d'hydroxylamine libre; on prépare celle-ci en ajoutant à une solution alcoolique de 5 gr. d'hydrochlorate d'hydroxylamine (la double quantité théorique) une quantité équivalente d'éthylate (ou méthylate) de soude, et en décantant du sel marin qui se précipite; on a soin que l'alcali ne se trouve pas en excès. Le volume total de la liqueur est choisi tel, qu'à la température d'ébullition presque

1) B. 24, 809.

Digitized by Google

tout entre en solution. En chauffant dans le bain-marie, on constate bientôt le dégagement d'hydrogène sulfuré; il se sépare aussi du soufre. On prolonge l'échauffement jusqu'à ce que ce phénomène ait cessé, ce qui dure quelques heures. L'alcool est éloigné maintenant par distillation; on reprend le reste dans le matras avec de l'acide chlorhydrique dilué en digérant pendant quelques minutes sur le bain-marie. On dilue, et l'on refroidit le liquide; une certaine quantité d'une masse résineuse se dépose. En filtrant on obtient une liqueur limpide, à laquelle on ajoute prudemment de l'ammoniaque concentrée. Le précipité qui se forme est la combinaison désirée. Le rendement en est assez petit. Par cristallisation dans l'acide acétique fort, en ajoutant à la solution chaude une petite quantité d'eau, jusqu'à ce qu'elle se trouble, on obtient l'oxalène-dianilidoxime pure.

L'oxalène-dianilidoxime fut identifiée par les moyens suivants.

D'abord, la combinaison obtenue était exempte de soufre. Le dosage de l'azote donna le résultat suivant:

0.1538 gr. donnèrent 27.4 c.M.^{3} d'azote de 18°, press. bar. 757 m.M.

Calculé pour $C_{14}H_{14}Az_4O_2$:		Trouvé:
Az	20.74	20.5

La combinaison donnait avec la liqueur d'Ost la réaction des amidoximes. Elle se dissout aussi bien dans les acides que dans les alcalis. En la chauffant en tube scellé pendant 5 heures à 130° avec de l'acide chlorhydrique, les produits de la réaction sont de l'hydroxylamine, de l'acide oxalique, de l'aniline, et une petite quantité d'oxanilide.

Une légère différence se montrait entre le point de fusion de l'oxalène-dianilidoxime, obtenue de la manière décrite ici, et celui de la même combinaison, préparée du dibromeglyoximhyperoxyde. Tandis que celle-ci fond à 215°, celle-là fond à 210°. Néanmoins je crois que les deux produits sont identiques. D'abord il faut observer que tous deux se ra-

Digitized by Google

mollissent avant de fondre, et qu'ils se décomposent en fondant, ce qui rend le point de fusion assez difficile à déterminer. La forme cristalline des deux produits est la même; tous deux cristallisent en plaques minces, quadratiques. Ils se dissolvent tous deux très-facilement dans l'alcool et l'acide acétique, et peu dans l'éther. Les dérivés acétylés se forment de la même manière. En les mettant en contact avec dix fois leur poids d'anhydride acétique et en chauffant, ils se dissolvent, mais aussitôt commence la cristallisation de la combinaison diacétylique. Ces composés-ci présentent encore la même forme cristalline et se décomposent un peu au-dessus de 200° sans point de fusion net.

M. F. J. P. van Calker a encore cette fois eu l'obligeance d'examiner les cristaux du point de vue cristallographique. Voici ce qu'il me communique:

1. Oxalène-dianilidoxime obtenue de la dithio-oxanilide. Des plaques très petites, incolores, transparentes et minces, de contour quadratique, combinées en groupes dans la plupart des cas.

Type cristallin: tétragonal.

Formes observées: 0 P { 001 }· ∞ P (110).

Réfraction double: positive.

2. Oxalène-dianilidoxime, obtenue du dibrome-glyoximperoxyde. Quant au système cristallographique, à la forme et au caractère de la réfraction double, les plaques quadratiques très peu jaunâtres sont tout à fait identiques avec celles décrites sub 1.

3. Dérivé acétylé de la combinaison $C_{14}H_{14}Az_4O_2$, obtenu par l'action de l'aniline sur $Br_2C_2Az_2O_2$. Petites aiguilles fines et incolores, réunies dans la plupart des cas en faisceaux. Elles ressemblent, tant par leur forme prismatique, souvent fourchue aux extrémités (ce qui fait

Digitized by Google

penser à des macles) ou terminée par un pinakoide incliné, que par leur union en faisceaux à des cristallisations microscopiques de gypse. Elles sont biréfringentes; on peut constater l'extinction droite de la lumière parallèlement à l'axe des aiguilles. Le type cristallin est encore indéterminé. Quand on dissout le corps à chaud dans de l'acide acétique, il se dépose par le refroidissement surtout en forme d'étoiles, de faisceaux et de rosettes; on obtient aussi quelques aiguilles, parfois aussi quelques plaques épaisses ou cristaux parallélopipédiques.

4. Dérivé acétylé de la combinaison $C_{14}H_{14}Az_4O_2$, obtenue par l'action de l'hydroxylamine sur $C_2S_2(Az.HC_6H_5)_2$. Quoique cette matière montre une grande analogie avec la précédente quant à son agrégation et son extinction, elle en diffère en ce qu'elle se dépose de l'acide acétique surtout en rosettes, formées par de petits prismes ou des plaques. Ces dernières semblent correspondre à celles décrites sub 3, mais elles prédominent ici. Il reste encore indécis, si elles appartiennent à la même série cristallographique que les aiguilles, ou à une autre série polymorphe de la même combinaison chimique, ou bien à une impureté. Des expériences de cristallisation comparatives dans des circonstances tout à fait identiques pourraient seules décider cette question.

Groningue, Septembre 1893.

Digitized by Google

298

EXTRAITS.

Contributions à la connaissance des cristaux mixtes de salmiac et de chlorure ferrique,

PAR M. J. L. C. SCHROEDER VAN DER KOLK [1]).

Par suite des recherches de M. BAKHUIS ROOZEBOOM [2]) sur les cristaux mixtes du salmiac avec le chlorure ferrique et de M. RETGERS [3]) sur l'isomorphisme, l'auteur a exécuté des recherches plus approfondies sur la formation des cristaux mixtes par la combinaison du chlorure ammonique avec les chlorures ferrique, nickeleux, cobalteux et cadmique, particulièrement dans le but de décider, s'il peut être question ici d'une tension intérieure dans les cristaux mixtes ou d'un véritable cas d'isomorphisme.

Cristaux mixtes de salmiac et d'un des chlorures nommés.

Par l'évaporation d'une solution mélangée on obtient d'ordinaire des cristaux quadrangulaires (proprement dit des

1) Zeitschrift für physik. Chemie XI, p. 167.
2) Ce Recueil XII, p. 37.
3) Ce Recueil XI, p. 302.

Digitized by Google

hexaèdres), divisés suivant les diagonales en quatre secteurs qui, observés au-dessus du polarisateur, sont pléochroïtiques; dans chaque secteur la résorption du rayon, dont la vibration a lieu perpendiculairement à l'arête, est la plus forte.

Par l'observation entre des nicols coisés on se convainc que dans chaque secteur l'axe le plus long de l'ellipse d'élasticité est perpendiculaire à l'arête du cristal, quand il s'agit des sels contenant du Fe_2Cl_6 ou du $CdCl_2$, et qu'il y est parallèle quand les cristaux mixtes contiennent du chlorure nickeleux; ce même phénomène se montre au début dans les cristaux cobaltifères.

Pendant l'accroissement des cristaux mixtes cobaltifères ou cadmifères on observe le phénomène remarquable, que l'intensité de la double réfraction diminue peu à peu vers les contours, de sorte qu'à la fin le carré est enveloppé d'une zone isotrope; mais bientôt celle-ci s'entoure d'une nouvelle zone à double réfraction de signe contraire, et il se forme des secteurs négatifs. Si l'on ajoute de nouveau du salmiac, on voit paraître une nouvelle zone isotrope, suivie bientôt d'une autre positive, et ainsi de suite.

La manière dont se comportent les cristaux cadmifères a déjà été décrite par M. Lehman. M. van der Kolk ajoute, que les éclats des cristaux qui ont fait explosion sont des pyramides trilatérales et plus rarement des tétraèdres; on obtient en outre des fragments dont la forme est plus difficile à expliquer.

Si la solution ne contient pas trop de salmiac, un moment arrivera, où il se forme du sel double, soit avant la dessication complète, soit après disparition totale de la solution.

Quand on abandonne au repos les cristaux secs, ils se comportent d'une manière différente à mesure que la composition chimique varie. Les cristaux mixtes ferrifères, débarrassés par un lavage avec de l'alcool ou avec une solution de chlorure ammonique de la croûte adhérente de sel double qui se forme dans l'espace de quelques heures, perdent peu à peu à partir du centre leur pléochroïsme et leur double

Digitized by Google

réfraction. Les cristaux, au contraire, qui contiennent du chlorure nickeleux, cobalteux ou cadmique, tant qu'ils n'ont pas fait explosion, ne s'altèrent pas. La transformation des cristaux ferrifères s'accomplit beaucoup plus vite et même dans l'espace de quelques secondes, quand on les chauffe. Un chauffage dans l'eau-mère n'altère pas les cristaux, à moins qu'ils se dissolvent dans la liqueur.

L'auteur remarque enfin que, en dehors des hexaèdres, on observe pendant la formation des cristaux mixtes d'autres formes, p. e. des octaèdres, des macles, etc.

Cristaux mixtes de salmiac avec deux chlorures des métaux Fe, Co, Ni ou Cd.

Pour abréger, l'auteur ne mentionne que le résultat de ses expériences sur les mélanges, où entraient le fer et le nickel, ou le nickel et le cadmium.

En se basant sur le fait que les cristaux mixtes de Fe_2Cl_6 et de AzH_4Cl sont optiquement négatifs, et ceux de $NiCl_2$ et de AzH_4Cl positifs, l'auteur a recherché s'il était possible de composer une solution mélangée, produissant des cristaux isotropes. A cet effet il déposa une goutte d'une solution de chlorure ammonique sur un porte-objet, et ensuite il introduisit un grain de chlorure ferrique et de chlorure nickeleux à deux points assez éloignés de la goutte. Par l'évaporation il se produisit, à partir de l'endroit où l'on avait déposé le chlorure ferrique, une série des sels suivants: sel double, cristaux négatifs pléochroïtiques, cristaux distinctement pléochroïtiques avec couleur uniforme entre deux nicols croisés, cristaux positifs à peine pléochroïtiques, sel double.

De même l'auteur ne réussit pas à obtenir des cristaux isotropes d'une solution contenant AzH_4Cl, $NiCl_2$ et $CdCl_2$; il constata la formation de zones contenant des cristaux à signes optiques contraires, des carrés à trois secteurs

Digitized by Google

négatifs et un secteur positif etc. Un cristal mixte de salmiac et de chlorure ferrique peut s'accroître dans une solution de salmiac contenant du nickel; quand les signes optiques sont opposés, il se forme d'abord une zone isotrope.

La série de cristaux mixtes dans le voisinage du chlorure ferrique pur.

L'examen des solutions riches en chlorure ferrique et pauvres en chlorure ammonique ou de chlorure ferrique pur est entravé à un haut degré par l'hygroscopicité du sel ferrique. C'est pourquoi l'auteur se servit de la disposition suivante pour atteindre le but désiré.

On dépose une goutte de la solution hygroscopique sur un porte-objet; si elle est trop convexe, on tient une goutte d'acide chlorhydrique dans le voisinage, ce qui a pour effet que la liqueur s'étend sur la plaque. On retourne le porte-objet sur un autre dans lequel on a pratiqué une excavation, servant à recevoir une goutte d'acide sulfurique concentré. Au besoin on ferme hermétiquement la petite chambre en introduisant un peu d'huile entre les deux plaques. Alors il est facile d'observer sous le microscope la marche de la cristallisation énergique qui commence à se manifester.

En agissant de la sorte l'auteur obtint les résultats suivants.

1°. Dans des conditions qui ne sont pas précisément définissables, il vit se former d'une solution de chlorure ferrique pur des cristaux isotropes, soit des rosettes à quatre ou à six rayons, soit des formes dendritiques, analogues à celles que donne le chlorure ammonique. La formation de ces cristaux est suivie de celle de cristaux monocliniques. L'auteur tient pour probable que les cristaux isotropes sont les plus riches en eau; ils pourraient bien être la combinaison $Fe_2Cl_6 . 8 H_2O$, dont l'existence a déjà été soupçonnée par M. Bakhuis Roozeboom.

Digitized by Google

2°. En ajoutant un peu de chlorure ammonique, on obtient par l'exsiccation des dendrites isotropes et d'un jaune pâle en forme de feuilles de fougère.

3°. Une addition réitérée de salmiac mène à la formation de sel double, et enfin à celle des carrés divisés en secteurs.

L'auteur ne réussit pas à obtenir une modification régulière de $CoCl_2$, $NiCl_2$ et $CdCl_2$; cependant il obtint un résultat positif dans une solution mélangée de Fe_2Cl_6 et $CoCl_2$; mais ici la modification régulière apparaît à la fin de l'expérience.

La conclusion que l'auteur tire de ses expériences est celle-ci, qu'elles rendent très probable un isomorphisme direct de AzH_4Cl et d'un chlorure ferrique hydraté ($Fe_2Cl_6 . 8(?)H_2O$).

A. C. O.

Les produits de sublimation de l'arsénic,

PAR M. J. W. RETGERS [1]).

L'auteur ayant établi dans un travail antérieur [2]) que le phosphore rouge possède une structure micro-cristalline, l'existence de la modification amorphe de l'arsénic lui parut également douteuse.

L'arsénic dit amorphe prend naissance lors de la sublimation de cet élément, soit dans un courant d'acide carbonique ou d'azote secs, soit en le chauffant dans un tube à essai à parois épaisses. Malgré la circonstance, que l'opacité

1) Z. f. Anorg. Chem. IV, p. 403—440.

2) Ce Rec. XII, p. 230.

Digitized by Google

complète de cet arsénic sublimé a empêché un examen microscopique et optique tout à fait décisif, l'auteur a réussi à obtenir plusieurs résultats intéressants.

M. R. commence par appeler l'attention sur le fait, que la sublimation de l'arsénic présente un des exemples les plus instructifs de la transformation directe d'un corps solide volatil dans l'état gazeux, tandis qu'en même temps elle est la méthode la plus nette et la plus simple pour purifier l'élément, pour le débarrasser des impuretés superficielles et pour faire paraître l'éclat blanc métallique, égal à celui de l'argent. Le métalloïde, tel qu'il se trouve dans le commerce, purifié ainsi, conserve tout à fait la forme cristalline avec les irrégularités accidentelles du cristal primitif. Il est très remarquable que pendant la sublimation des figures de corrosion prennent naissance (l'arsénic pur blanc doit être conservé dans un tube rempli d'un gaz inerte).

Ensuite l'auteur a fait une étude détaillée de la composition du miroir d'arsénic préparé, soit par échauffement direct, soit dans un courant d'hydrogène (comme dans l'appareil de Marsh), soit dans un autre gaz qui n'attaque pas l'élément, étude qui est précédée d'un abrégé historique détaillé (pag. 409—423). En chauffant l'arsénic dans un tube épais, l'on voit se former trois anneaux (abstraction faite d'une couche de As_2O_3, due à la présence de l'air). Le premier est le miroir proprement dit d'arsénic noir, considéré comme amorphe; le second est en brun et consiste en As_2O [1]), le suboxyde d'arsénic; le troisième, tout près de l'échantillon chauffé, est d'un éclat métallique blanc et distinctement cristallin.

C'est surtout le premier sublimé que l'auteur a étudié plus amplement. L'examen microscopique a conduit M. R. à admettre, que l'arsénic noir est micro-cristallin. Cette

---

1) L'auteur donne quelques arguments en faveur de la conception, qu'il s'agit ici bien réellement d'une combinaison chimique définie et non d'un mélange de As et de As_2O_3.

Digitized by Google

structure se manifeste surtout par l'apparition et la disparition soudaines de points étincelants (aufblitzen), quand on fait tourner l'objet, phénomène qui ne saurait être expliqué par la présence d'un corps amorphe. Cependant l'auteur n'a pas réussi à obtenir des cristaux nets, bien formés; il n'a observé que des formes triangulaires indistinctes. L'opinion qu'on ait affaire ici à des octaèdres est émise avec toute réserve. Avec l'arsénic sublimé dans un courant d'hydrogène sec, l'auteur a obtenu les mêmes résultats; ils ont fait naître la conviction certaine, que l'arsénic noir n'est pas amorphe, mais micro-cristallin.

Le miroir d'arsénic est tout à fait comparable à ceux de l'argent, du platine, de l'or et du cuivre, obtenus par réduction des solutions de ces métaux; tous ces miroirs sont composés de cristaux excessivement petits et aucun chimiste ne les considère comme amorphes.

La transformation du miroir de l'arsénic noir en arsénic blanc hexagonal par échauffement direct est recommandée par l'auteur comme expérience de cours.

Les communications de M. R. sur l'arsénic brun, tel qu'il prend naissance dans l'appareil de Marsh, sont dignes d'intérêt. Il a observé d'abord, que cette substance qui est plus volatile que l'arsénic noir et le suboxyde est réellement amorphe; puis il a prouvé qu'elle prend naissance exclusivement dans un courant d'hydrogène, non seulement avec l'hydrogène naissant, comme dans l'appareil de Marsh, mais tout aussi bien en chauffant l'élément pur dans le gaz sec [1]). Ce fait a fait naître l'idée, qu'on avait affaire ici à la combinaison solide d'arsénic et d'hydrogène (découverte par

1) Donc l'arsénic se combine directement à l'hydrogène, fait intéressant mais trop peu connu à ce qu'il semble.

L'arsénic chauffé dans un courant d'hydrogène se transforme en vapeur nébuleuse, brune de l'hydrure solide; dans l'acide carbonique l'on voit se former une vapeur grisâtre de l'élément.

Digitized by Google

Blondlot), idée en faveur de laquelle l'auteur donne plusieurs preuves. Une différence marquante entre les taches noires de l'arsénic et les taches brunes de l'hydrure existe par rapport à quelques dissolvants. L'iodure de méthylène, le xylène et la potasse caustique dissolvent le dernier corps tout en laissant intact l'arsénic noir. Donc les taches brunes de l'appareil de Marsh se composent de l'hydrure solide, pour lequel M. R. accepte provisoirement la formule AsH de Janowsky.

L'arsénic et le phosphore se comportent par conséquent d'une manière tout à fait analogue, en ce qui concerne le nombre et la nature de leurs modifications. L'arsénic blanc, hexagonal, à éclat métallique, est la forme stable; il est moins volatil et d'un poids spécifique plus élevé que l'arsénic noir (probablement régulier) qui présente la modification labile.

L. D. B.

La formule de la tropine,

PAR M. J. F. EYKMAN [1]).

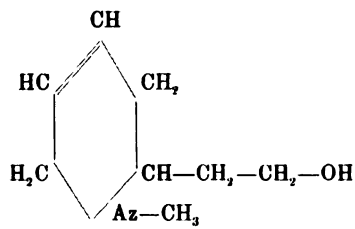
L'auteur discute encore une fois la formule de la tropine, proposée par M. MERLING, en la défendant contre M. LADENBURG; selon cet auteur elle manque de toute base réelle. La différence entre la formule de M. MERLING et celle de M. LADENBURG consiste surtout en ce que la molécule ne

1) D. Ch. Ges. 26, p. 1400 (1893); voir D. Ch. Ges. 25, p. 3069 (1892) en Extrait, ce Recueil. T. XI, p. 309.

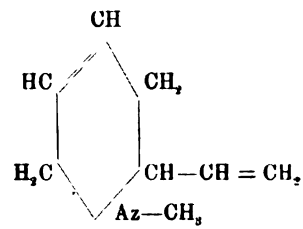
Digitized by Google

contient pas de liaison bicyclique d'après M. Ladenburg, tandis que celle-ci est acceptée par M. Merling.

M. Ladenburg propose les formules suivantes pour la tropine et la tropidine:

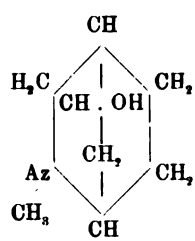


tropine

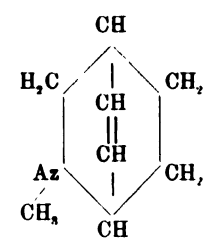


tropidine

M. Merling au contraire:



tropine

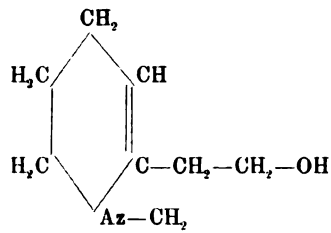


tropidine

M. Eykman fait observer, que M. Ladenburg laisse tout simplement de côté les données refractométriques de l'auteur qui sont d'accord avec la formule de M. Merling. Dans ce mémoire M. Eykman fournit des arguments nouveaux, résultant d'une étude réfractométrique de quelques corps analogues à ceux qu'il avait déjà examinés (les substances avaient été préparées d'une part par M. Lipp, et d'autre part par M. Hesse). L'auteur donne les résultats numériques, notamment les indices de réfraction Nα, Nβ et N$_A$ pour Hα, Hβ et A, et la réfraction moléculaire d'après les formules en n et en n^2, et d'après celles en A et en A^2.

Un des corps examinés est la n-méthyltétrahydro-α-oxéthylpyridine:

Digitized by Google



isomère avec la tropine. Comme ce dernier corps (quand on accepte la formule de M. LADENBURG), le premier a une liaison double de carbone. L'auteur détermina la réfraction moléculaire de celui-ci et trouva la valeur de 67.05 (à 76°). Mais pour la tropine l'auteur avait trouvé antérieurement [1]) la valeur de 64.62 (à 76°), ce qui donne une différence de 67.05 — 64.62 = 2.43.

Or dans le cas d'une liaison double de carbone dans la tropine on aurait dû trouver environ la même valeur pour les deux corps (et par conséquent pas de différence notable). Quant à la pseudo-tropine, l'auteur trouva pour ce corps presque la même valeur, soit 64.98 (à 76°), que pour la tropine.

On pourrait faire remarquer, que dans la molécule de la n-méthyltétrahydro-α-oxéthyl-pyridine (voir en haut) la liaison double de carbone se trouve près de l'azote, ce qui n'est pas le cas avec la tropine d'après la formule de M. LADENBURG. On trouve une telle liaison double de carbone près de l'azote dans la n-méthyltétrahydropicoline. L'auteur détermina la réfraction moléculaire de ce corps, et la compara à celle de la méthyl-α-pipécoline (voir les formules dans l'original). Il avait trouvé pour celle-ci auparavant en moyenne 58.68. En soustrayant de cette valeur la réfraction moléculaire de H_2, soit 2.58, on obtient 58.68 — 2.58 = 56.10. Or il trouva pour la réfraction moléculaire de la méthyltétrahydropicoline 57.95. La différence entre les valeurs calculée et trouvée, 1.85, correspond à une

1) l. c.

Digitized by Google

liaison double de carbone. L'influence de la position relative de l'azote et d'une liaison double de carbone semble donc être assez restreinte.

M. Eykman conclut, que la tropine (et la pseudotropine) ne contiennent probablement pas de liaison double de carbone.

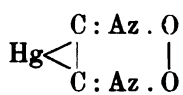
E. M.

Sur la formule de structure des fulminates, et sur le dibromenitroacétonitrile,

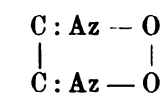
par M. A. F. HOLLEMAN [1]).

Partie théorique.

Dans un mémoire antérieur (voir ce Recueil X, p. 211) l'auteur donnait plusieurs arguments en faveur de la formule:



pour le fulminate de mercure. C'était surtout l'analogie des propriétés de ce corps et de celles des dinitrosacyles (glyoximhyperoxydes) contenant le groupe:



qui menait à cette conclusion. Mais la formation du fulminate offre aussi de l'analogie avec celle des dinitrosacyles, en acceptant cette formule; on pourrait admettre, que le fulminate se forme par l'action de l'acide azotique sur

1) D. Ch. Ges. 26, p. 1403 (1893).

Digitized by Google

l'aldéhyde $H . CO . CH_3$, comme les dinitrosacyles se forment par l'action de cet acide sur des corps de la formule $R . CO . CH_3$.

M. Scholl au contraire se déclare pour la formule:

$$\begin{array}{l} C : AzO \\ \| \qquad >Hg \\ C : AzO \end{array}$$

de M. Steiner. D'après l'auteur, les réactions du fulminate se laissent expliquer généralement par ces deux formules; la formation du fulminate cependant, et la manière dont ce composé se comporte vis à vis de l'acide azotique, ne sont pas en harmonie avec la formule de Steiner. Le fait, observé par M. Scholl, que le fulminate se dissout dans cet acide, et s'en sépare en ajoutant de l'eau, paraît à M. Holleman un argument en faveur de sa formule de structure. Il passe successivement en revue les divers produits de décomposition du fulminate (l'hydroxylamine; l'acide formique; un corps peu stable de la formule $C_2H_2Az_2O_2 . 2 HCl$ d'après Scholl; le chlorure de cyanogène; l'acide i-cyanique, et surtout le dibromenitroacétonitrile). Il ne préfère pas du reste sa formule à celle de Steiner; pour le moment elles lui semblent se contrebalancer assez bien.

Partie expérimentale.

Les recherches de M. Holleman sur le dibromenitroacétonitrile (voir plus haut) lui font assigner à ce corps la formule:

$$\begin{array}{l} Br . C : Az . O \\ \quad | \qquad\quad | \\ Br . C : Az . O \end{array};$$

c'est le glyoximeperoxyde dibromé. Il se forme en substituant dans le fulminate (voir la formule de l'auteur) le mercure par le brome.

L'auteur a fait une étude de ce corps. Il en a déterminé le poids moléculaire par la méthode cryoscopique (ce que

Digitized by Google

M. Scholl venait de faire déjà), et il a étudié l'action de l'aniline. Le glyoximeperoxyde dibromé donne avec ce corps une combinaison cristalline de la formule:

$$C_{14}H_{14}Az_4O_2$$

(le poids moléculaire fut déterminé de même par la méthode Raoult). Dans cette combinaison deux atomes d'hydrogène peuvent être substitués par de l'acétyle ou du benzoyle. Chauffé avec de l'acide chlorhydrique, le dit composé ($C_{14}H_{14}Az_4O_2$) donne de l'oxanilide et de l'hydroxylamine. L'auteur en conclut, que c'est la dioxime de l'oxanilide:

$$\begin{array}{c} C_6H_5AzH\,.\,C:AzOH \\ | \\ C_6H_5AzH\,.\,C:AzOH \end{array}$$

Ces recherches seront poursuivies.

E. M.

Sur les deux pentacétates de la glucose,

par M. A. P. N. FRANCHIMONT [1]).

L'auteur rappelle d'abord que déjà en 1879, en communiquant à l'Académie le résultat de l'action de l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium sur la glucose, il avait émis des doutes concernant la conception de la glucose comme une aldéhyde, puisque l'acétate obtenu n'avait aucune des propriétés des aldéhydes. Ses doutes se basaient en outre et surtout sur les recherches de Colley en 1870, con-

1) Académie royale des Sciences à Amsterdam. Séance du 24 Juin 1893 Procès verbal.

Digitized by Google

cernant le chloracétate de glucose qui n'était non plus une aldéhyde. Ce dernier savant avait énoncé l'idée, que la glucose pourrait bien être un oxyde analogue à l'oxyde d'éthylène.

La fonction aldéhydique de la glucose, indiquée par M. Berthelot en 1862, puis défendue en 1869 et 1871 par M. Fittig, ne pouvait rendre compte des faits que dans le cas où ces dérivés auraient été des alcools, ce qu'ils ne sont pas, ou lorsqu'ils n'auraient pas été des dérivés de la glucose elle même, mais d'un anhydride de la glucose.

Or il était connu que les aldéhydes peuvent former des combinaisons par addition avec les alcools. et la glucose étant cinq fois alcool et une fois aldéhyde, il est facile de comprendre que, non seulement par une action entre deux molécules, mais aussi par une action intramoléculaire, il pourrait se former un certain nombre d'isomères tous dépourvus des caractères aldéhydiques.

De plus on connaissait plusieurs substances qui, en les traitant avec un certain agent chimique, se comportent comme si elles avaient une structure bien définie, tandis que sous l'influence d'autres réactifs elles en révèlent une tout autre — phénomène auquel on a donné plus tard le nom de tautomérie — et il semblait que la glucose, quoique se comportant dans plusieurs cas comme une aldéhyde, pouvait cependant dans d'autres, p. e. en la traitant avec des anhydrides d'acides, se montrer comme un oxyde; néanmoins la déshydratation n'est pas exclue.

L'auteur rappelle ensuite ses recherches de l'année dernière [1]), par lesquelles l'existence des deux pentacétates de la glucose était mise hors doute. Tous les deux sont des corps bien cristallisés, différant non seulement par leurs points de fusion et leur solubilité dans plusieurs dissolvants, mais aussi par leur pouvoir rotatoire. Cette dernière diffé-

---

1) Publiées dans ce Recueil T. XI, p. 106.

Digitized by Google

rence est tellement grande, que l'auteur avait d'abord cru qu'un des isomères, celui avec le plus haut point de fusion, était inactif. Ce ne fut que par l'emploi de très fortes solutions et de couches très épaisses, qu'on pût observer et déterminer son pouvoir rotatoire faible; l'autre au contraire a un pouvoir rotatoire très fort; tous les deux sont dextrogyres.

L'auteur discuta alors la structure des deux pentacétates. Avec la formule aldéhydique de la glucose, en admettant une déshydratation, on peut formuler quinze pentacétates, présentant l'isomérie de structure, et, si l'on fait entrer en ligne de compte les stéréoisomères, ce nombre devient encore plus grand. La question se simplifie beaucoup en admettant l'action d'un des groupes hydroxyle sur la fonction aldéhydique de la même molécule ou la tautomérie; on les regarde alors comme des dérivés d'un alcool oxyde; dans ce cas on ne trouve que cinq isomères de structure, et si l'on admet en outre que c'est l'hydroxyle du second atome de carbone qui participe à cette action (celui du groupe carbonyle étant pris pour le premier), ce que l'auteur croit le plus probable, on ne peut avoir qu'un pentacétate, et dans ce cas les deux qui sont connus seraient des stéréoisomères.

La possibilité que la glucose serait un oxyde, indiquée par Colley en 1870 et défendue plus tard par M. Tollens, fut relevée encore par M. Skraup qui lui aussi tâcha, mais en vain, de trouver des propriétés aldéhydiques dans un pentabenzoate préparé par lui; il en déduisit que la glucose aurait la structure d'un oxyde. Il trouva encore deux phénylhydrazones isomères qui fournissent la même osazone et il croit avoir fourni par cela la preuve pour l'existence de deux modifications de la glucose dont l'une serait un oxyde α.

Si de la même façon l'on voulait envisager les deux pentacétates comme des dérivés de deux modifications de la glucose, l'un d'eux, puisque dans tous les deux le caractère aldéhydique fait défaut, ne serait pas un dérivé de la glu-

Digitized by Google

cose elle-même, mais d'un anhydride, et l'on pourrait en formuler encore dix. Si, au contraire, l'on admet que les deux pentacétates sont des dérivés d'une même forme de la glucose, à savoir de l'oxyde 1, 2 qui possède cinq atomes de carbone asymétriques (la formule aldéhydique n'en ayant que quatre), on voit immédiatement qu'ils peuvent être des stéréoisomères du premier atome de carbone.

Il est donc de rigueur de démontrer en premier lieu si l'on a affaire à des isomères de structure ou à des stéréoisomères. C'est ce dont s'occupe l'auteur de commun avec M. Lobry de Bruyn [1]). On n'a pas encore trouvé de preuves décisives que les pentacétates soient des oxydes, et il ne faut pas s'en étonner. Si ce sont des oxydes, ils ne sont pourtant pas entièrement comparables aux oxydes connus tels que l'oxyde d'éthylène, et il faut s'attendre à des différences dont quelques-unes ont déjà été observées. De même ils ne sont pas comparables aux lactones (olides).

Jusqu'ici les deux pentacétates se comportent chimiquement comme identiques, de sorte qu'on n'a aucune raison pour croire à une isomérie de structure.

La décomposition par l'ammoniaque donne les mêmes produits, à savoir l'acétamide et une glucosamine, isomère avec la glucosamine et l'isoglucosamine déjà connues, identique à celle que la glucose elle-même fournit dans les mêmes circonstances; ce qui exclut encore une isomérie de structure.

L'acétate avec le plus haut point de fusion se transforme dans l'autre par un chauffage avec du chlorure de zinc, en présence d'un dissolvant aussi bien que sans liquide. Un chauffage seul sans chlorure de zinc ne produit pas cette transformation. Ce fait est d'accord avec la supposition de la stéréoisomérie des deux acétates.

Le plus simple pour le moment est donc de les envisa-

---

1) Le résultat de ces recherches sera publié sous peu in extenso dans ce Recueil.

Digitized by Google

ger comme des dérivés d'une même forme de la glucose, celle d'oxyde 1, 2. Jusqu'ici on ne connaît qu'un exemple d'une telle isomérie pour les oxydes, à savoir l'oxyde de propylène, dont M. Lebel a préparé la forme active.

Les idées prises pour guide dans ces considérations peuvent être appliquées aux autres olals 1, 2, et semblent pouvoir jeter quelque jour sur leur conduite parfois étrange.

A. P. N. F.

Digitized by Google

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Sur le degré d'affinité de quelques bases minérales insolubles,

PAR M. J. MIJERS.

Le degré d'affinité des bases minérales n'a été déterminé que pour les bases plus ou moins solubles. On s'est servi à cet effet de deux méthodes, celle de la détermination de la conductibilité électrique, et celle de la détermination de la vitesse de saponification des éthers composés.

Ces deux méthodes n'étant pas praticables pour les bases insolubles, on ne connaît pas, jusqu'à présent, le degré d'affinité de celles-ci. C'est pourquoi je me suis proposé d'entreprendre cette détermination pour quelques bases, en faisant réagir la base insoluble Ag_2O sur leurs azotates. C'est donc dans la voie d'idées purement chimiques, que j'ai cherché la solution de cette question. La base Ag_2O peut chasser une autre de son sel, et on détermine alors la vitesse de la réaction; c'est cette vitesse qui est la mesure inverse du degré d'affinité des bases examinées. Au cas où

Digitized by Google

l'oxyde d'argent ne remplace pas totalement l'autre dans son sel, la réaction tend à un état d'équilibre et l'étude de cet état, dans les divers cas, nous donnera le degré d'affinité des bases examinées.

L'emploi de l'oxyde d'argent, comme base remplaçante, offre deux avantages. D'abord le dosage de la partie décomposée est très facile, et puis cet oxyde réagit, même sur les sels des bases faibles, de telle manière, qu'il est toujours très facile de déterminer la vitesse de la réaction.

L'action de l'oxyde d'argent sur les divers sels a été l'objet d'une étude publiée par H. Rose, il y a environ trente-six ans [1]). Il a fait réagir cet oxyde sur les sulfates, azotates et chlorures des bases suivantes: KOH, NaOH, $Ba(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, $Mg(OH)_2$, $Fe(OH)_2$, $Co(OH)_2$, $Ni(OH)_2$, $Mn(OH)_2$, $Cd(OH)_2$, $Cu(OH)_2$, $Pb(OH)_2$.

Il ne mentionna pas la concentration des solutions employées et il ne détermina pas la décomposition qui eut lieu, mais il l'évalua, la réaction faite, par le précipité de chlorure d'argent qu'il obtint par l'addition d'acide hydrochlorique. Le but principal de ses recherches semble avoir été de trouver les combinaisons des oxydes précipités avec l'oxyde d'argent. Il a pourtant reconnu que l'oxyde d'argent peut totalement remplacer dans leurs sels les oxydes de zinc et de cuivre, et non les oxydes de plomp et de cadmium. Cette étude de Rose est la seule que j'aie pu trouver sur ce sujet dans la littérature que j'avais à ma disposition. Il y a pourtant encore un travail de M. A. Kormilitzin [2]), traitant la réaction de l'oxyde d'argent sur l'azotate de magnésium. Je n'ai eu connaissance de ce travail que par l'analyse qui se trouve dans la Zeitschrift für Physik. Chemie. Le savant nommé a trouvé que pour une solution dite normale la partie décomposée était après un jour 0.41 %; après deux jours 0.47 %; après une quinzaine 0.67 %, et que dans

1) Poggend. Ann. CI. p. 214, 321 et 497.

2) Journal Russ. Gesellsch. I, p. 488.

Digitized by Google

les solutions étendues l'action était un peu plus rapide. Mais l'état d'équilibre ne s'établit pas, même après une quinzaine. L'extrait ne dit rien de la température à laquelle les expériences furent faites.

J'ai d'abord étudié l'action de l'oxyde d'argent sur des solutions $^1/_{10}$ normales des azotates de zinc, de cuivre, de plomb et de cadmium. Il était bien inutile, d'après les résultats obtenus par H. Rose, d'étendre les recherches sur les sels de fer, de nickel et de cobalt, puisque ceux-là réduissant l'oxyde d'argent à l'état de métal, ou d'oxydule d'argent Ag_4O.

La température à laquelle j'expérimentai était 100° C., c'est à dire la température d'ébullition de ces solutions. D'après les recherches de Legrand [1]), la température d'ébullition augmente environ d'un degré Celsius pour un poids moléculaire en grammes de chaque sel dissous dans un litre d'eau. Alors la température d'ébullition d'une solution dix fois plus étendue n'excédera celle de l'eau pure, c'est à dire 100° C., que de quelques dixièmes d'un degré. Je préférais dans ces recherches cette manière d'obtenir une température constante d'environ 100° C., à l'emploi d'un thermostat d'après Ostwald, parce que le travail incommode de l'agitation continue du liquide est rendu superflu par l'ébullition.

Le flacon dans lequel la solution du sel à examiner était portée et maintenue en ébullition était muni d'un réfrigérant à reflux. Ce flacon était d'ailleurs muni d'un tube, par lequel on pouvait faire écouler une partie du liquide en soufflant dans le réfrigérant. Une boule de verre très mince était fixée à l'extrémité du tube qui plongeait dans le flacon. Dans cette boule se trouvait l'oxyde d'argent en quantité suffisante, et on la cassa quand la solution se mit à bouillir. Après quelques minutes l'oxyde d'argent se

1) Ann. de Chim. et de Phys. 53, cité d'après le Cours de Phys. de Wüllner.

Digitized by Google

trouvait partout dans le liquide, et on put commencer par faire écouler une partie de la solution. On la recueillit sur un filtre sec, et puis dans un tube d'essai.

Les solutions des sels de zinc, de cuivre et de cadmium furent obtenues de la manière suivante. D'abord je préparai les azotates purs, soit en partant des métaux, soit en purifiant par recristallisation le sel pur fourni par la maison E. Merck.

Le sel pur, ainsi obtenu, fut dissous et la solution précipitée par du carbonate ou par de l'hydroxyde de soude pur, préparé du métal. Le précipité fut lavé, essoré à la trompe et ensuite séché. J'ajoutai une quantité insuffisante d'une solution d'acide azotique $^1/_{10}$ normale à ce carbonate ou à cet oxyde. Dans le cas d'un carbonate, le liquide avec le carbonate en excès furent portés à l'ébullition, tandis que la fiole était munie d'un réfrigérant à reflux. Il fallait faire bouillir le liquide pour chasser l'acide carbonique. Après refroidissement la liqueur fut filtrée.

La préparation de l'oxyde d'argent fut effectuée de la manière suivante. De l'azotate d'argent pur fut précipité par de l'hydroxyde de soude, préparé du métal. Le précipité fut recueilli sur un filtre, placé dans un entonnoir muni d'un couvercle à deux tubulures. Un courant d'air exempt de CO_2 fut dirigé par l'entonnoir durant le lavage de l'oxyde. La réaction sur le papier tournesol ne put servir à juger si le lavage était suffisant, car l'oxyde d'argent est assez soluble pour faire virer lui même le tournesol. Je fus donc obligé d'évaporer l'eau de lavage, pour voir si elle contenait encore des traces de soude caustique. L'oxyde lavé fut séché ensuite dans le même entonnoir, celui-ci placé à cet effet dans un entonnoir de cuivre à l'eau chaude, tandis qu'un courant d'air bien sec fut dirigé par l'entonnoir. La dessiccation se fait bien rapidement de cette manière. L'oxyde doit être mis à l'abri de l'acide carbonique de l'air. J'ai déjà dit que la partie écoulée du flacon fut recueillie dans un tube d'essai, et celui-ci placé dans de l'eau froide. Après

Digitized by Google

refroidissement on prit 5 ou quelquefois 10 centimètres cubes du liquide pour doser la quantité d'argent par la méthode VOLHARDT.

Voici les chiffres donnant les résultats de la décomposition de $Cu(AzO_3)_2$ $^1/_{10}$ normal par l'oxyde d'argent.

La première colonne donne le temps écoulé depuis l'addition de l'oxyde d'argent; la seconde, le nombre des centimètres cubes de $CAzSAzH_4$, pris par 5 centimètres cubes du liquide filtré; la troisième, combien de parties sur cent du sel examiné, ont été décomposées; la quatrième, la constante de la réaction. (Voir OSTWALD, Lehrbuch der Allgem. Chemie II, pag. 638, 1e édition.)

t(en minutes).	Titre du $CAzSAzH_4$ 4.4 c.M.³ 5 c.M.³ $^1/_{10}$ norm.	Sel décomposé pour 100 parties.	K(t 2).
1	2.7	61.36	
2	3.5	79.09	
3	3.75	85.22	0.141
5	4.05	92.04	136
7	4.2	95.45	130
12	4.35	98.86	125
17	4.4	100.—	0.133 moyenne

Le tableau suivant contient les mêmes données pour $Zn(AzO_3)_2$ $^1/_{10}$ normal.

t.	Titre du $CAzSAzH_4$ 5.8 c.M.³ 5 c.M.³ $^1/_{10}$ norm.	Sel décomposé pour 100 parties.	K(t — 2).
1	3.1	53.44	—
2	3.7	63.8	0.109
3	4.2	72.4	113
4	4.6	79.3	117
7	5.2	89.65	107
12	5.65	97.4	104
15	5.8	100.—	0.110 moyenne

Le tableau pour $Pb(AzO_3)_2$ $^1/_{10}$ norm. contient les chiffres suivants.

Digitized by Google

t(en minutes).	Titre du $CAzSAzH_4$ 5.7 c.M.³ = 5 c.M.³ $^1/_{10}$ norm.	Sel décomposé pour 100 parties.	K(t_1 = 2)	(t_1 = 4)	(t_1 = 15).
2	3.2	56.14	—	—	
4	3.35	58.79	0.01344	—	
6	3.45	66.52	1144	0.00925	
9	3.6	63.15	1082	957	
12	3.7	64 91	969	856	
15	3.8	66.66	917	820	
31	3.9	68.42	492	455	0.00147
46	4.1	71.93	440	400	241
61	4.3	75.43	427	400	301
76	4.5	78.95	431	384	327
91	4.85	85.05	526	488	427

On voit qu'après une heure et demie la décomposition n'est pas totale. La chose la plus remarquable qu'on observe dans cette réaction, c'est la présence d'un azotate basique de plomb. Les portions écoulées du flacon, après douze ou quinze minutes, déposent bientôt après refroidissement une quantité considérable de cristaux, dont j'ai fait l'analyse; ils ne contiennent que du plomb et de l'acide azotique. 0.5342 gr. ont donné 0.4277 gr. d'oxyde de plomb. La formule $O \left\{ \begin{matrix} PbAzO_3 \\ PbAzO_3 \end{matrix} \right.$ exige 0.43 gr.

Le liquide, dans lequel les cristaux s'étaient déposés, avait une réaction alcaline faible. Quand on opère sur des solutions plus faibles ou plus fortes, la formation de ces cristaux se fait attendre plus longtemps, ou ils ne se déposent point du tout. Alors la solution a une réaction alcaline bien visible. Or, comme on sait, la solution de l'azotate de plomb normal possède une réaction acide. H. Rose [1]) n'a pas observé cette réaction alcaline. Car il dit: „Es bildet sich bei diesen Versuchen kein basisches Bleioxydsalz."

Quand deux tiers de l'azotate de plomb sont décomposés et changés en azotate d'argent, la solution contient très peu d'azotate de plomb normal. C'est alors à peu près un mélange d'azotate d'argent et d'azotate de plomb basique. Or, l'oxyde

1) l. c. pag. 506.

Digitized by Google

d'argent ne réagit plus dès ce moment sur le sel normal comme au commencement de l'opération, mais sur le sel basique. De là, cette valeur différente pour la constante K qu'on voit paraître. On pouvait prévoir une valeur plus petite. Car la décomposition aura lieu plus rapidement dans le cas du sel normal que du sel basique. Quand on calcule la constante K en prenant $t_1 = 15$, c'est à dire après la disparition du sel normal, la valeur va cependant en augmentant. Cela est peut-être dû à l'influence de la grande concentration au commencement. La solution est en ce moment presque saturée du sel basique, malgré la haute température.

Le tableau suivant donne les chiffres pour le $Cd(AzO_3)_2$ $^1/_{10}$ normal.

t.	Titre de $CAzSAzH_4$ 4.45 c.M.³ 5 c.M.³ $^1/_{10}$ norm.	Sel décomposé pour 100 parties.	K.
1	0.775	17.4	—
2	1.75	39.32	—
3	2 05	46.07	0.0255
5	2.2	49.44	264
8	2.55	57.3	254
13	2.75	61.8	182
20	2.85	64.04	126
30	3.00	67.4	97
45	3.2	71.9	78
60	3.3	74.15	64
90	3.35	75.78	44
195	3.7	83.12	28
306	3.8	85.4	20

La solution de l'azotate de cadmium normal a une réaction acide, celle qu'on fait écouler du flacon après quelques minutes est neutre, et après un quart d'heure la réaction est décidément alcaline. Bien qu'on n'aperçoive point de cristaux d'un sel basique, la diminution de la constante K et la réaction alcaline nous apprennent que la formation de ce dernier a eu lieu. Cette constante a pour le sel normal à peu près la valeur 0.026 ; pour le sel normal de plomb il a la valeur 0.014 ; pour l'azotate de zinc la valeur 0.11 ; pour l'azotate de cuivre la valeur 0.1337. D'après ces chiffres l'ordre de l'affinité de ces bases est la suivante, en

Digitized by Google

commençant par la plus faible: $Cu(OH)_2$, $Zn(OH)_2$, $Cd(OH)_2$' $Pb(OH)_2$.

Comme je l'ai déjà remarqué, les sels des protoxydes de fer, de nickel, de cobalt, de manganèse et de chrome étaient, par leur nature réductrice, exclus d'une détermination du degré de leur affinité par l'oxyde d'argent. Les sels des oxydes de ces métaux et de l'aluminium sont décomposés trop rapidement par l'oxyde d'argent, pour qu'on puisse exécuter une telle détermination par cette voie. Il faut prendre pour cela une base plus faible, et je me réserve cet examen.

Après ces quatre sels de métaux lourds j'ai appliqué la décomposition par le Ag_2O sur l'azotate de magnésium. Il était à prévoir que cette décomposition serait très lente; mon but était de vérifier l'observation de Kormilitzin, qu'on n'atteint pas d'équilibre. Je préparai des solutions de l'azotate de magnésium de différentes concentrations, savoir un poids moléculaire en grammes sur 5 litres, sur 20 L. ($^1/_{10}$), sur 80 L. et sur 200 L. ($^1/_{100}$). La réaction fut étudiée à 57° C., à 100° C. et à 130° C. Pour la première température je me servis d'un thermostat d'après Ostwald, et le flacon qui y était placé était muni, comme celui qui avait servi aux recherches sus-dites, d'un réfrigérant à reflux et d'un tube d'écoulement. En soufflant des bulles d'air par ce tube je maintins l'oxyde d'argent en mouvement continuel dans la solution. Il n'y a pas de perte d'eau notable, quand on opère de cette manière que l'air, en sortant du réfrigérant, a la même température qu'en entrant dans le flacon.

On ne parvient pas à un état d'équilibre, quand la température de l'opération est de 57° C. Dans le cours de ces recherches, je réussis à trouver l'explication de ce fait, et c'est pour cette raison que je n'ai pas cru nécessaire de prolonger mes expériences aussi longtemps que le savant russe, déjà nommé.

Je ne donnerai ici que les chiffres obtenus aux tempéra-

Digitized by Google

tures de 57° C. et de 100° C. Les expériences faites à la température de 130° C., c'est à dire dans des tubes scellés, chauffés à cette température, n'ont point donné de résultats exacts quant à la quantité décomposée. L'influence du verre est trop grande à cette température. Pourtant ces expériences ont produit des résultats remarquables à un autre point de vue.

Les chiffres donnés ci-dissous contiennent dans la première colonne le volume d'eau dans lequel est dissous le poids moléculaire de $Mg(AzO_3)_2$ en grammes. La seconde et la troisième colonne ont rapport aux expériences exécutées à 57° C., la seconde contient le temps de chauffage en heures, la troisième combien de parties pour cent de l'azotate ont été décomposées. La quatrième et la cinquième contiennent les données pour les expériences à 100° C.

	57°.		100° C.	
Volume.	t en heures.	$AgAzO_3$ trouvé pour 100 parties.	t en heures.	$AgAzO_3$ trouvé pour 100 parties.
5	42	1	42	9.87
	72	1.09	72	10.
	120	1.15	120	12.27
20	36	2.6	68	20.6
	72	4	90	26.3
80	72	10	20	35.2
	96	13.6	97	66.66
			139	66.66
200	72	14	90	77.2
	96	21	114	77.2

Dans les expériences à 57° C., avec la solution volume 5, des cristaux microscopiques restèrent aux parois des vases dans lesquels le liquide écoulé fut recueilli. Ils avaient la forme d'aiguilles, rayonnant d'un centre et leur couleur était jaune-clair. Les parois du flacon étaient aussi ornées de ces cristaux après le refroidissement. Pourtant la quantité de ces cristaux était trop petite, pour qu'on pût en rassembler assez pour une analyse exacte. Les différents vases ayant de ces cristaux furent soigneusement lavés avec de l'eau

Digitized by Google

distillée, jusqu'à ce que celle-ci ne montrât plus de réaction avec le NaCl, non plus quand l'eau de lavage avait été concentrée par évaporation. Alors les vases furent rincés avec de l'acide sulfurique dilué qui fit disparaître les cristaux.

Il était facile de démontrer la présence d'argent et de magnésium dans les solutions ainsi obtenues, et l'absence de l'acide azotique. Ces cristaux se présentent dans les expériences à 100° C. en plus faible quantité, et dans les solutions plus diluées ils manquent totalement.

La présence de ces cristaux nous explique, pourquoi la réaction entre Ag_2O et $Mg(AzO_3)_2$ ne conduit pas à un état d'équilibre. Celui-ci doit s'établir, quand l'action de l'oxyde de magnésium sur l'azotate d'argent est contre-balancée par celle de l'oxyde d'argent sur l'azotate de magnésium.

Mais l'oxyde de magnésium, se combinant avec l'oxyde d'argent pour former une combinaison nouvelle, ne peut faire deux travaux à la fois. Or l'oxyde d'argent en excès continuera la décomposition du sel de magnésium.

Les expériences dans les tubes scellés à la lampe et chauffés à 130° C. furent remarquables, parce qu'elles donnèrent des cristaux microscopiques assez grands pour y reconnaître la couleur rubis ou hyacinthe et la forme cristallographique. Ils furent obtenus en assez grande quantité pour en faire une analyse. La solution $^1/_{10}$ normale ne donna point de cristaux, celle $^1/_{10}$ norm. une petite quantité, mêlée de cristaux d'une autre forme; la solution $^1/_{40}$ norm. donna la plus grande quantité et celle $^1/_{100}$ norm. très peu de ces cristaux. Je croyais qu'ils appartenaient au système orthorhombique. M. le Professeur Molengraaf d'Amsterdam a eu la bienveillance de me faire savoir qu'il partageait mon opinion. Ils ont une longueur de 0.1 jusqu'à 0.15 m.M. A mon regret on ne peut les séparer tout à fait par lavage de l'oxyde d'argent qui les accompagne, et qui provient de l'excès qui est donné dans les tubes. J'avais pourtant obtenu par les lavages réitérés 0.073 gr. de ces cristaux, presque exempts d'oxyde d'argent entremêlé. Le dosage de l'ar-

Digitized by Google

gent donna 0.0587 gr. Le calcul pour $Mg(OAg)_2$ exige 0.058 gr. Comme ils ne contiennent que de l'argent et du magnésium, et point d'acide azotique, je leur ai donné la formule $Mg(OAg)_2$.

J'ai montré au premier congrès pour le progrès des sciences médicales et physiques à Amsterdam [1]), que l'oxyde de sodium se combine avec plusieurs oxydes en proportion des poids moléculaires, p. e. avec Ag_2O, Cu_2O_2, HgO etc. Cette combinaison développe tant de chaleur, que la matière en est chauffée à l'incandescence. Ces combinaisons sont donc analogues à celles que j'ai obtenues dans les expériences à 130° C. avec le $Mg(AzO_3)_2$ $^1/_{40}$ normal.

L'apparition de ces cristaux m'a donné l'idée de déterminer la solubilité de l'oxyde d'argent à 130° C. Je la connaissais déjà à 57° C. et à 100° C., ayant trouvé à la première température 0.124 gr. par litre, et 0.181 gr. par litre à la seconde. L'eau chauffée à 130° C. avec du Ag_2O montrait une forte réaction alcaline et, saturée par de l'acide azotique dilué, elle resta limpide après l'addition d'une goutte d'acide hydrochlorique dilué. Inutile de dire que l'alcali du verre entrave ici la solution de l'oxyde d'argent.

Pourtant les deux oxydes qui se sont combinés doivent avoir été en solution, lorsqu'ils formèrent les cristaux à couleur hyacinthe.

L'oxyde d'argent ne peut donc servir selon les résultats obtenus pour désigner à l'oxyde de magnésium sa place parmi les bases. Je me réserve de faire cette détermination avec le secours d'une autre base.

Ici se posait la question de savoir, si l'oxyde d'argent était en état de déterminer le degré d'affinité des oxydes de baryum, de calcium et de strontium. La réaction n'a pas lieu si lentement, qu'il faille désespérer de parvenir au but proposé en étudiant l'état d'équilibre auquel la réaction

1) Handelingen v. h. 1ste Nederl. Nat. en Geneesk. Congres, p. 123.

Digitized by Google

aboutira. Car après deux heures d'ébullition d'une solution de $Ca(AzO_3)_2$ $^1/_{10}$ normale $16^1/_4$ pour 100 était décomposé. L'azotate de baryum est décomposé plus lentement; après six heures d'ébullition d'une solution de $Ba(AzO_3)_2$ $^1/_{10}$ normale, 8.6 pour 100 était décomposé. Chose singulière, la réaction sur le papier tournesol n'était pas changée. On pourrait pourtant s'attendre à une réaction alcaline, les hydroxydes de baryum et de calcium étant solubles. H. Rose a déjà observé que cette réaction alcaline fait défaut après la décomposition partielle de ces sels par l'oxyde d'argent, et il en a cherché la cause dans la formation supposée de sels basiques d'argent (?) et de calcium.

Je fus amené à l'opinion que la chaux et la baryte se combinent à l'oxyde d'argent, bien que le liquide écoulé ne déposât point de cristaux après le refroidissement. Ce cours d'idées m'a engagé à chauffer les azotates de calcium et de baryum en tubes scellés à 130° C. J'opérais cette fois sur des solutions de deux concentrations différentes, savoir $^1/_{10}$ et $^1/_{10}$ normales. Après vingt-quatre heures de chauffage le tube contenant le $Ba(AzO_3)_2$ $^1/_{10}$ normal fit explosion. Dans les tubes contenant la solution $^1/_{40}$ normale des cristaux s'étaient formés de la même forme et de la même couleur que ceux de $Mg(OAg)_2$.

Les cristaux contenant du baryum sont plus petits que ceux contenant du calcium. La solution de $Ca(AzO_3)_2$ $^1/_{10}$ normale avait donné des cristaux de toute autre nature, à savoir des aiguilles incolores, mêlées de rhomboèdres.

Par le résultat obtenu je crois avoir le droit d'établir que la combinaison de ces deux bases avec l'oxyde d'argent a aussi lieu à une température plus basse, que pour cette cause la réaction alcaline fait défaut et que la décomposition n'aboutira pas à un état d'équilibre. Pourtant je crois pouvoir conclure que la baryte est une base plus forte que la chaux, bien que leur place exacte ne puisse leur être indiquée que par une autre recherche. C'est ce que je me propose de faire bientôt, pour en donner le résultat ici même.

Digitized by Google

J'ai déjà décomposé l'azotate d'argent par l'oxyde de magnésium à la température ordinaire; voici les résultats de cette expérience. Les colonnes présentent les mêmes rubriques que dans les tableaux antérieurs.

(en minutes).	Titre $CAzSAzH_4$ 5.7 c.M³. = 5 c.M³. $^1/_{10}$ norm.	Sel non décomposé pour 100 parties.	$Kt_1 = 6.$	$Kt_1 = 0.$
$1^1/_2$	3.1	54.38	—	0.1763
6	0.7	12.26	—	1518
8	0.6	10.52	—	1222
12	0.4	7.00	0.0334	1049
15	0.3	5.26	404	852
20	0.2	3.5	388	727
36	0.05	0.88	382	585
		Moyenne	0.0377	

Le flacon fut agité durant toute la durée de la réaction, sauf le temps pendant lequel on faisait écouler une partie du liquide pour le dosage.

La théorie de la dissociation électrolytique, ainsi qu'elle est enseignée par ses auteurs, contient la thèse que ce sont seulement les ions qui prennent part à la réaction dans les solutions. La vitesse de la réaction ne dépendrait donc que du degré de dissociation électrolytique, et celui-ci est mesuré, comme on le sait, par la conductibilité électrique des solutions.

La réaction observée dans les expériences que je viens de décrire, et dans lesquelles chaque fois les ions AzO_3, un ion métallique (et peut-être un ion $MAzO_3$) réagissaient sur la matière insoluble Ag_2O, revient donc à la différence entre l'ionification du métal de l'oxyde d'argent et celle du métal de la base qui sera chassée de son sel. De même qu'au partage d'une base entre deux acides, le métal de cette base attire dans la solution plus d'ions de l'acide fort que de l'acide faible, l'acide ferait entrer ici en solution plus d'ions du métal de la base qui possède la plus grande force ionificatrice. C'est de cette manière qu'on peut expliquer le fait remarquable, que l'acide azotique bouillant,

Digitized by Google

ajouté à un mélange d'oxyde d'argent et d'oxyde de cuivre, ne dissout rien du dernier.

Voilà la question qui se présente: comment trouver la relation des forces ionificatrices des métaux des différentes bases? Les chiffres, donnant le degré de la dissociation électrolytique, peuvent-ils être regardés comme la mesure de cette force? On dirait que oui. De même qu'on a mesuré la force ionificatrice des métaux des différentes bases solubles par le degré de leur dissociation électrolytique, c'est à dire par la quantité des ions M et OH présents à une température et à une concentration données, il faudrait qu'on pût mesurer la force ionificatrice des métaux donnant des bases solubles ou insolubles par le degré de dissociation électrolytique d'un de leur sels, par exemple de l'azotate, dans les mêmes conditions. Il n'y a jusqu'ici assurément aucune raison pour supposer que les ions OH soient plus propres à cet effet que les ions AzO_3.

Nous ignorons la conductibilité électrique et par conséquent le degré de dissociation électrolytique des bases insolubles. En me basant sur les considérations que je viens de donner je crois qu'il doit y avoir proportion entre les degrés de dissociation de l'azotate et de la base des différents métaux.

Le degré d'affinité des bases qui résulte de mes recherches, et celui qu'on dérive du degré de dissociation électrolytique des azotates en solution $^1/_{10}$ normale est bien différent. Prenons p. e. $Ba(AzO_3)_2$, $Mg(AzO_3)_2$ et $Ca(AzO_3)_2$. La dissociation de ces sels est respectivement 67.7 %, 66.8 %, 66.4 %, c'est à dire à peu près de la même grandeur pour les trois sels. Au contraire ils sont placés à une grande distance l'un de l'autre quant à la réaction avec l'oxyde d'argent. Il y a plus. L'azotate d'argent est plus dissocié que les trois sels nommés dans les mêmes conditions, savoir 71.33 %, et pourtant la décomposition de l'azotate d'argent par MgO, et à plus forte raison par BaO, est totale en peu de temps et à la température ordinaire.

Digitized by Google

Quoique les faits trouvés par mes recherches soient peu nombreux, j'en tire la conclusion que le degré d'affinité des bases, ainsi que l'on comprend cette expression en chimie, est autre chose que le degré d'affinité déterminé par la dissociation électrolytique.

En finissant je veux insister sur le fait que M. E. LELLMANN [1]) aboutit à la même conclusion par ses recherches sur les acides.

Hoorn, Décembre 1893.

---

1) LIEBIG'S Ann. 260, p. 269.

Digitized by Google

Sur les acides dinitroalkyliques de Frankland,

PAR M.M. A. P. N. FRANCHIMONT ET H. VAN ERP.

(Communication provisoire.)

Le 19 Juin 1856 M. E. FRANKLAND communiqua à la Société Royale de Londres, qu'en faisant réagir l'oxyde d'azote sur le zinc-éthyle et -méthyle, et en traitant le produit par de l'eau, il avait obtenu des sels de zinc d'acides, auxquels il donna les noms d'acide dinitroéthylique et -méthylique. Au moyen de ces sels de zinc il prépara d'autres sels, mais il ne réussit pas à en séparer les acides. Ceux-ci se décomposaient déjà, en solution aqueuse, lentement à la température ordinaire. En faisant réagir à 0° l'acide sulfurique fort sur les sels il obtint du protoxyde d'azote, mêlé d'un peu d'oxyde d'azote, d'azote et d'un hydrocarbure non saturé.

Quant à la constitution rationnelle de ces acides, dit-il, il est bien difficile d'arriver à un résultat satisfaisant. On pourrait les considérer en rapport avec le type acide hypoazotique, en admettant dans celui-ci un atome double d'azote et en outre un atome d'oxygène substitué par un radical alcoolique; ou bien on peut les rapporter au type acide azoteux, dans lequel un atome d'oxygène est remplacé par un radical alcoolique et un autre par l'oxyde d'azote. Il préfère la dernière interprétation.

Digitized by Google

Ni FRANKLAND lui-même, qui indiqua en 1880 une amélioration de la méthode pour obtenir ces sels de zinc, ni les autres chimistes, qui avant ou après ce temps se sont occupés de ces corps, n'en ont séparé les acides.

M. ZUCKSCHWERDT, qui prépara en 1874 dans le laboratoire de M. WISLICENUS le sel de zinc et publia des spéculations sur la structure chimique de l'acide libre, réduisit le sel en solution alcaline, tantôt avec de l'amalgame de sodium, tantôt avec de la poudre de zinc et une lessive de potasse, et obtint l'amine et de l'ammoniaque en quantité à peu près théorique. Il en conclut que le groupe alkyle est lié à l'azote et non à l'oxygène, de sorte que la formule

$$\begin{array}{l} Az - O - C_nH_{2n+1} \\ \| \\ AzOH \end{array}$$

ne saurait exprimer la constitution de l'acide, mais qu'il faudra choisir entre ces deux

$$\begin{array}{l} Az - C_nH_{2n+1} \\ | > O \\ Az - OH \end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{l} Az - C_nH_{2n+1} \\ \wedge \\ OH\,Az = O \end{array},$$

dont il croit la première plus vraisemblable que la seconde, parce qu'elle indique mieux, selon son opinion, le caractère acide du composé.

En 1882 M. ZORN étudia l'action de la potasse alcoolique et obtint l'amine et de l'acide azotique; il croit que l'on peut considérer l'acide dinitroéthylique comme éthylnitro-imide $C_2H_5AzH . AzO_2$.

Depuis ce temps on ne s'est plus occupé de ces corps.

En 1887 l'un de nous, en recherchant les règles selon lesquels l'acide azotique agit sur les corps renfermant de l'hydrogène, lié soit au carbone soit à l'azote, trouva les nitramines acides, qu'il étudia un peu avec M. KLOBBIE en 1888.

Ces composés sont très stables à l'état libre; ils ont un caractère très acide, décomposent p. e. les carbonates, et se

Digitized by Google

laissent très facilement préparer en grandes quantités, soit au moyen des alkyluréthanes, soit au moyen des alkyloxamides, et de quelques autres manières. Si l'on soumet les alkyluréthanes ou les alkyloxamides à l'action de l'acide azotique (réel) [1]) on obtient des dérivés nitrés, décomposables par l'ammoniaque en fournissant les combinaisons des nitramines acides avec l'ammoniaque, dont on sépare les nitramines au moyen d'acide sulfurique faible. La méthylnitramine, obtenue de cette façon, se cristallise en de très grands cristaux prismatiques. Sa formation, sa transformation en diméthylnitramine et la réduction de celle-ci en diméthylhydrazine, et quelques-unes de ses propriétés ne laissèrent aucun doute sur sa structure chimique, si du moins il n'y avait pas de migration intramoléculaire.

Dès l'obtention de la méthylnitramine $CH_3 . AzH . AzO_2$ la question de l'identité avec l'acide dinitrométhylique de Frankland, auquel la même composition empirique est attribuée, se présenta. Cependant elle fut écartée par la considération, que la méthylnitramine est un corps assez stable, facile à isoler, tandis que Frankland décrit ses acides comme impossibles à isoler et très facilement décomposables; néanmoins seule une comparaison des deux corps pouvait décider définitivement la question. Beaucoup d'autres raisons avaient fait différer cet examen, lorsque de nouveau l'attention y fut attirée par la nouvelle édition du Beilstein, dans laquelle après la description de la méthylnitramine p. 1118 on trouve p. 1522 pour l'acide dinitrométhylique les deux formules

$$CH_3 . \underset{\underset{O}{\vee}}{Az}—Az . OH = CH_3 . AzH . AzO_2$$

ce qui pourrait faire conclure à l'identité. Quelques semaines plus tard mon collègue et ami M. E. Bamberger de Zurich me demanda mon opinion sur cette identité, et c'est ce qui

1) Le rendement est souvent moindre avec un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique.

Digitized by Google

me fit proposer à M. H. VAN ERP de s'unir à moi afin d'élucider ensemble ce point.

Voici ce que nous avons observé jusqu'ici. Si l'on prend le sel de zinc ou celui de cuivre de la méthylnitramine, qu'on le dissout dans l'eau, et qu'on y ajoute de l'acide sulfurique faible, on ne remarque aucun dégagement de gaz, aucune coloration, aucune odeur, et si l'on extrait la solution par l'éther, l'on obtient après la distillation de celui-ci un résidu qui, en le versant dans une soucoupe, se prend en masse et n'est autre chose que la méthylnitramine.

Au contraire si l'on prend le dinitrométhylate de zinc ou de cuivre préparé selon les indications de FRANKLAND, et qu'on le traite de la même façon on remarque un faible dégagement de gaz, une odeur piquante et une légère coloration jaunâtre du liquide. Extrait par l'éther, celui-ci laisse après une distillation prudente un résidu qui, versé dans une soucoupe, fournit immédiatement des cristaux très bien formés très réfringents, ne ressemblant nullement à ceux de la méthylnitramine. De ces cristaux, pressés entre du papier buvard, on a déterminé le point de fusion, qui se trouva environ vingt degrés plus haut que celui de la méthylnitramine. Ces cristaux ne renferment pas de zinc. Il semble qu'ils ne sont pas stables en présence de l'acide sulfurique. Nous croyons que ces faits suffisent provisoirement pour établir la non-identité de la méthylnitramine et de l'acide dinitrométhylique de FRANKLAND.

Nous avons l'intention d'examiner plus à fond ces acides et s'il est possible de déterminer leur structure chimique, mais surtout de les comparer plus en détails avec les nitramines.

En nous réservant l'étude des acides de FRANKLAND, nous l'avons cru utile de publier dès maintenant le premier résultat obtenu, afin de ne pas se laisser fixer une opinion erronée.

Leide, Décembre 1893.

Digitized by Google

BLANK

Digitized by Google

TABLE ALPHABETIQUE DES AUTEURS.

B.

Pages.

BAKHUIS ROOZEBOOM. Voyez: ROOZEBOOM.

BEIJERINCK (M. W.). Sur la fermentation butylalcoolique et le ferment butylique 141

BEMMELEN (J. M. VAN) et KLOBBIE (E. A.). Sur l'oxyde ferrique amorphe et hydraté, sur l'hydrate ferrique cristallin et sur les ferrites de potassium et de sodium. 247

BOESEKEN (J.). Sur un sel acide de cuivre de l'acide quinoléique 253

BRUYN (C. A. LOBRY DE). Préparation de l'orthodinitrobenzine. 231

—— Les alcools méthylique et éthylique comme dissolvants 233

—— Analyse du phosphure d'étain par le brome liquide 262

—— et FRANCHIMONT (A. P. N.). Dérivaux ammoniacaux cristallisés d'hydrates de carbone. 286

D.

DEVENTER (CH. M. VAN). Sur une réaction peu connue des azotites et ses applications 235

—— Note relative à la communication sur le dosage gazométrique des azotites au moyen de la réaction de Schäffer 238

—— et JÜRGENS (B. H.). Sur l'application de la réaction de Schäffer sur les azotites pour l'examen de l'eau potable. 236

DORP (W. A. VAN). Voyez: HOOGEWERFF (S.) et DORP (W. A. VAN).

Digitized by Google

Pages.

E.

ELION (H.) Sur une décomposition partielle de la bière, du moût et du houblon causée par ébullition, et sa relation au dosage de l'acide carbonique et à la recherche de l'acide sulfureux 262
ERP (H. VAN). Voyez: FRANCHIMONT (A. P. N.) et ERP (H. VAN).
EIJKMAN (J. F.). Recherches réfractométriques . 157, 268

F.

FRANCHIMONT (A. P. N.). Voyez: BRUYN (C. A. LOBRY DE) et FRANCHIMONT (A. P. N.).
FRANCHIMONT (A. P. N.). Sur les deux pentacétates de la glucose. 310
—— et ERP (H. VAN). Sur les acides dinitroalkyliques de Frankland (Communication provisoire) 330

H.

HOFF (J. H. VAN 'T). Sur la théorie des solutions . . 32
HOLLEMAN (A. F.). Méthode volumétrique pour le dosage de l'acide phosphorique 1
—— Synthèse de la dioxime de l'oxanilide (oxalène-dianilidoxime) 290
—— Sur la formule de structure des fulminates et sur le dibromenitracétonitrile 308
HOOGEWERFF (S.) et DORP (W. A. VAN). Sur les isoimides substituées de l'acide camphorique . . . 12
—— Sur l'éther ortho-éthylcamphorique 23

K.

KLOBBIE (E. A.). Voyez: BEMMELEN (J. M. VAN) et KLOBBIE (E. A.).
KOLK (J. E. C. SCHROEDER VAN DER). Contributions à la connaissance des cristaux mixtes de salmiac et de chlorure ferrique 298

M.

MULDER (E.). Sur une combinaison cétonique, dérivée de l'acide tartrique. 51
MIJERS (J.). La formule du chlorure de chaux . . . 30
—— Sur le degré d'affinité de quelques bases minérales insolubles 315

Digitized by Google

P.

Pages.
PLAATS (J. D. VAN DER). Sur les poids atomiques de Stas. 249
PLUGGE (P. C.). Contribution à la connaissance de la cerbérine 26

R.

RETGERS (J. W.). Contributions à la connaissance de l'isomorphisme XVI, XVII, XVIII et XIX. . . . 219
—— L'iodure de méthylène comme dissolvant . . . 228
—— Le phosphore rouge n'est pas amorphe . . . 230
—— Sur un azotate calcique anhydre cristallisant dans le système régulier 251
—— Les produits de sublimation de l'arsénic . . . 302
ROMBURGH (P. VAN). L'acide cyanhydrique dans les plantes 50
ROMIJN (G.). Sur le dosage de l'oxygène dissous dans l'eau 241
ROOZEBOOM (H. W. BAKHUIS). Sur la courbe de solubilité de deux sels produisant aussi bien un sel double que des cristaux mixtes, étudiée spécialement pour les mélanges de sel ammoniaque et de chlorure ferrique 37
—— Les hydrates du chlorure ferrique 205
RIJN (J. J. L. VAN). Etude sur la carpaïne, l'alcaloïde des feuilles du Carica Papaya Linné. 238

S.

SCHREINEMAKERS (F. A. H.). Sur l'équilibre entre l'iodure plombico-potassique et sa solution aqueuse . . . 203
SMITS (A.). Sur l'azoture de magnésium 198
STORTENBEKER (W.). Sur les chlorures d'iode, spécialement par rapport à la loi de Raoult 45

V.

VISSER (L. E. O. DE). Expériences avec le manocryomètre 101
—— Une expérience de cours 154

Digitized by Google

BLANK

Digitized by Google

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES.

A.

Acétaldoxime. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 180.
Acétamide. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 172.
Acétonitrile. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 172.
Acétoxime. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 180.
Acide acétique. Purification de l'acide acétique. L. E. O. de Visser. p. 115—119.
Acide acrylique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 161.
Acide angélique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 161.
Acide azélaïque. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 275.
Acide benzoïque. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p, 189, 269.
Acide brassidique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 163.
Acide butyrique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 164, 284.
Acide carbonique. Dosage de l'acide carbonique dans la bière. H. Elion. p. 255—262.
Acide cérotique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 165, 284.
Acide crotonique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 161.

Digitized by Google

Acide cyanhydrique. L'acide cyanhydrique dans les plantes. P. van Romburgh. p. 50.
Acide élaïdique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 163.
Acide érucique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 163.
Acide glutarique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 275.
Acide heptylique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 164, 284.
Acide α-β-hydrosorbique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 162.
Acide β-γ-hydrosorbique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 162.
Acide isobutyrique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 164.
Acide laurique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 165, 284.
Acide lévulique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 278, 285.
Acide nonylique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 165, 284.
Acide oléïque. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 162.
Acide palmitique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 165, 284.
Acide phénylacétique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 184, 285.
Acide phénylpropionique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 184, 285.
Acide phénylvalérianique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 184, 285.
Acide phosphorique. Méthode volumétrique pour le dosage de l'acide phosphorique. A. F. Holleman. p. 1—11.
Acide propionique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 164, 283.
Acide pyruvique. E. Mulder. p. 86—93. Préparation. p. 86—89. Pyruvate de cuivre. p. 87—89. L'acide pyruvique vis-à-vis de l'eau de baryte en excès p. 89—93.
Acide quinoléique. Sur un cel acide de cuivre de l'acide quinoléique. J. Boeseken. p. 253—254.
Acide sébacique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 275.
Acide stéarique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 165, 284.
Acide succinyl-succinique. Formation de l'acide succinyl-succinique. E. Mulder. p. 71—76, 99.
Acide sulfureux. Recherche de l'acide sulfureux dans la bière. H. Elion. p. 255—262.

Digitized by Google

Acide tartrique. Sur une combinaison cétonique, dérivée de l'acide tartrique. E. Mulder. p. 51—100.

[Sur la combinaison cuivrique cristallisée dérivée du produit soluble formée par l'action du chlorure d'éthyle sur le disodium. tartrate d'éthyle. p. 51—53. Température de décomposition, eau de cristallisation. p. 53—55. Sur quelques autres propriétés de la combinaison cuivrique. p. 55. Sur un produit cuivrique cristallisé à l'aspect légèrement changé. p. 56. Sur le produit de décomposition de la combinaison cuivrique cristallisée par l'hydrogène sulfuré. p. 56—58. Le disodium-tartrate d'éthyle en solution alcoolique, vis-à-vis du chlorure cuivrique et ferrique et ce mélange vis-à-vis de l'eau. p. 58—60. L'éthylate de sodium vis-à-vis de la combinaison cuivrique cristallisée. p. 60—62. Sur l'éthylate de cuivre. p. 62—63. La soude caustique envers la combinaison cuivrique cristallisée. p. 63—65. La combinaison cuivrique cristallisée vis-à-vis de la phénylhydrazine. p. 65. Le liquide-mère de la combinaison cuivrique. p. 65—66. Combinaison cuivrique dérivée du produit dit insoluble. p. 66—67. La solution du disodium-tartrate d'éthyle versée directement dans l'éther absolu. p. 68. Composition du produit A et de la combinaison cuivrique cristallisée, que l'on peut en préparer. p. 69. Sur le disodium-racémate d'éthyle et sur l'action du chlorure d'éthyle sur ce corps. p. 69—71. Sur la formation de l'acide succinyl-succinique. p. 71—76. Combinaison barytique dérivée du produit insoluble. p. 76—78. La combinaison barytique dérivée du produit insoluble vis-à-vis du bioxyde du carbone. p. 78—79. Produit soluble. p. 79—80. Appendice. p. 80. Remarques concernant les analyses. p. 80—81. Propriétés du corps barytique dérivée du produit insoluble. p. 82—83. Le produit soluble vis-à-vis de la phènylhydrazine. p. 83. Sur une combinaison cristalline dérivée des composés barytiques du produit soluble et du produit insoluble. p. 83. Combinaison cristallisée dérivée du corps barytique du produit soluble. p. 83—85. Combinaison cristallisée dérivée du corps baryrique du produit insoluble. p. 85. La combinaison barytique du produit soluble et du produit insoluble envers l'acétate de baryte. p. 85—86. *Appendice.* (Concernant les acides pyruvique et tartrique). Acide pyruvique. Préparation. p. 87—89. L'acide pyruvique vis-à-vis de l'eau de baryte en excès. p. 89—93. Tartrate de baryte neutre. p. 93—94. Formation du tartrate neutre d'éthyle sans acide inorganique. p. 94. Résultats. p. 95—97. *Appendice.* 1. L'éthylate de cuivre, p. 98. 2. Action du disodium-tartrate d'éthyle sur le chlorure cuivrique. p. 98. 3. Pyruvate cuivrique. p. 98—99. 4. Tartrate de baryte; l'acide tartrique vis-à-vis de l'alcool. p. 99. 5. Acide succinyl-succinique. p. 99—100.]

Acide tiglique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 161.

Acide m-toluylique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 178.

Acide o-toluylique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 178.

Digitized by Google

Acide undécylénique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 162.
Acides dinitroalkyliques. Sur les acides dinitroalkyliques de Frankland. A. P. N. Franchimont et H. van Erp. (Communication provisoire). p. 330—333.
Affinité. Sur le degré d'affinité de quelques bases minérales insolubles. J. Myers. p. 315—329.
Alcool benzylique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 186.
Alcool butylique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 278.
—— Voyez: *Fermentation.*
Alcool éthylique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 168.
—— Les alcools méthylique et éthylique comme dissolvants, etc. C. A. Lobry de Bruyn. p. 233—234.
Alcool cétylique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 168.
Alcool heptylique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 168.
Alcool propylique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 277.
Aniline. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 186, 269.
Anisol. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 182.
Arsénic. Les produits de sublimation de l'arsénic. J. W. Retgers. p. 302—305.
Azotate calcique. Sur un azotate calcique anhydre cristallisant dans le système régulier. J. W. Retgers. p. 251—252.
Azotites. Sur une réaction peu connue des azotites et ses applications. Ch. M. van Deventer. p. 235—236.
[Application de la réaction de Schäffer sur les azotites pour l'examen de l'eau potable. Ch. M. van Deventer et B. H. Jürgens. p. 236. Note relative à la communication sur le dosage gazométrique des azotites au moyen de la réaction de Schäffer. Ch. M. van Deventer. p. 238.]
Azoture de magnésium. Sur l'azoture de magnésium. A. Smits. p. 198—202.
[Préparation. p. 198—200. Analyses. p. 200—202].

B.

Bases. Sur le degré d'affinité de quelques bases minérales insolubles. J. Myers. p. 315—329.
Benzène. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 174.
Benzonitrile. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 185.

Digitized by Google

Benzylamine. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 186.

Bière. Sur une décomposition partielle de la bière, du moût et du houblon causée par l'ébullition, et sa relation au dosage de l'acide carbonique et à la recherche de l'acide sulfureux. H. Elion. p. 255—262.

Bromure propylique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 283.

n-Butyrate éthylique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 277, 284.

C.

Camphorbenzylimide. Préparation et propriétés. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 14.

Camphorbenzylisoimide. Préparation et propriétés. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 17—18.

Camphoréthylisoimide. Préparation et propriétés. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 17.

Camphorméthylimide. Préparation et propriétés. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 13.

Camphorméthylisoimide. Préparation et propriétés. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 15—17. Transformation en camphorméthylimide. *ibid.* p. 17.

Capronitrile. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 172.

Carpaïne. Etude de la carpaïne, l'alcaloïde des feuilles de Carica Papaya Linné. J. J. L. van Rijn. p. 238—241.

Carvacrol. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 177.

Cerbérine. Contribution à la connaissance de la cerbérine. P. C. Plugge. p. 26—29.

Chlorure ammonique. Courbe de solubilité des mélanges de sel ammoniaque et de chlorure ferrique. H. W. Bakhuis Roozeboom. p. 37—44.

—— Cristaux mixtes avec les chlorures ferrique, nickeleux, cobalteux et cadmique. J. L. C. Schroeder van der Kolk. p. 298—302.

Chlorure cadmique. Cristaux mixtes de ce sel avec le chlorure ammonique et en outre avec les chlorures ferrique, nickeleux et cobalteux. J. L. C. Schroeder van der Kolk. p. 298—301.

Chlorure cobalteux. Cristaux mixtes de ce sel avec le chlorure ammonique et en outre avec les chlorures ferrique, nickeleux et cadmique. J. L. C. Schroeder van der Kolk. p. 298—301.

Chlorure de chaux. La formule du chlorure de chaux. J. Myers. p. 30—32.

Chlorures d'iode. Sur les chlorures d'iode, spécialement par rapport à la loi de Raoult. W. Stortenbeker. p. 45—49.

Chlorure ferrique. Courbe de solubilité des mélanges de sel am-

Digitized by Google

moniaque et de chlorure ferrique. H. W. Bakhuis Roozeboom. p. 37—44.

Chlorure ferrique. Les hydrates du chlorure ferrique. H. W. Bakhuis Roozeboom. p. 205—218.

[I. Les hydrates et leur solubilité. p. 205—211. II. La forme des courbes de solubilité. p. 211—213. III. Aperçu des courbes représentant les équilibres stables et instables. Sursaturation. p. 213—315. IV. Pressions de vapeur. p. 215—217. V. Chaleur de dissolution. p. 217. Composition des solutions saturées. p. 218.]

—— Cristaux mixtes du chlorure ferrique avec le chlorure ammonique et en outre avec les chlorures nickeleux, cobalteux et cadmique. J. L. C. Schroeder van der Kolk. p. 298—301.

Chlorure nickeleux. Cristaux mixtes de ce sel avec le chlorure ammonique et en outre avec les chlorures ferrique, cobalteux et cadmique. J. L. C. Schroeder van der Kolk. p. 298—301.

m-Crésol. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 177.

o-Crésol. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 177.

p-Crésol. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 177.

Cristaux mixtes. Contributions à la connaissance des cristaux mixtes de salmiac et de chlorure ferrique. J. L. C. Schroeder van der Kolk. p. 298—302.

[Christaux mixtes de salmiac et de quelques chlorures métalliques (Fe_2Cl_6, $NiCl_2$, $CoCl_2$, $CdCl_2$). p. 398—300. Cristaux mixtes de salmiac avec deux chlorures des métaux Fe, Co, Ni ou Cd. p. 300—301].

Cyanure benzylique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 185.

D.

Diamine de pentaméthylène. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 274.

Dibenzyle. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 185.

Dibromenitroacétonitrile. A. F. Holleman. p. 308—310.

Dibromure d'éthylène. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 272.

Dibromure de triméthylène. Réfraction et dispersion moléculaires J. F. Eykman. p. 273.

Diéthylbenzène. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 175.

Diethylcétone. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 172.

Diphényle. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 185.

Digitized by Google

Diphénylméthane. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 185.
Dipropylcétone. Réfraction et dispersion moléculaires, J. F. Eykman. p. 172.
Disodium-tartrate éthylique. Voyez: *Acide tartrique.*
Dithiooxanilide. Préparation. A. F. Holleman. p. 293—294. Action de l'hydroxylamine sur ce corps. *id.* p. 294—296.
Dosage de l'acide phosphorique. A. F. Holleman. p. 1—11.
—— gazométrique des azotites. Ch. M. van Deventer. p. 235, 238.
—— de l'oxygène libre dans les eaux. *id.* p. 237.
Durol. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 175.

E.

Eaux potables. Recherche des azotites dans les eaux potables. Voyez: *Azotites.*
Étain. Analyse du phosphure d'étain par le brome liquide. C. A. Lobry de Bruyn. p. 262—268.
Ether ortho-éthylcamphorique. Sur l'éther ortho-éthylcamphorique. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 23—25.
Ethylate cuivrique. E. Mulder. p. 62—63, 89.
Expérience. Une expérience de cours. L. E. O. de Visser. p. 154—156.

F.

Fermentation. Sur la fermentation butylalcoolique et le ferment butylique. M. W. Beyerinck. p. 141—153.
Ferment butylique. M. W. Beyerinck. p. 141—152.
Ferrite potassique. J. M. van Bemmelen et E. A. Klobbie. p. 248.
Ferrite sodique. J. M. van Bemmelen et E. A. Klobbie p. 248.
Formamide. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 172.
Fulminates. Sur la formule de structure des fulminates et sur le dibromenitroacétonitrile. A. F. Holleman. p. 308—310.
[Partie théorique p. 308—309. Partie expérimentale. p. 309—310].

G.

Glucose. Sur les deux pentacétates de glucose. A. P. N. Franchimont p. 310—314.

Digitized by Google

Guajacol. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 277.
—— Éther méthylique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 277.
—— Éther éthylique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 277.
—— Éther cétylique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 277.

H.

n-Heptylamide. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 173.
Heptylamine. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 274, 283.
Hexaéthylbenzène. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 175.
Houblon. Voyez: *Bière.*
Hydrates de carbone. Dérivés ammoniacaux cristallisés d'hydrates de carbone. C. A. Lobry de Bruyn et A. P. N. Franchimont. p. 286—289.
Hydrates ferriques amorphe et cristallin. J. M. van Bemmelen et E. A. Klobbie. p. 247—248.

I.

Iode (Chlorures d'). Les chlorures d'iode par rapport à la loi de Raoult. W. Stortenbeker. p. 45—49.
Iodure cétylique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 181.
Iodure de méthylène. L'iodure de méthylène comme dissolvant. J. W. Retgers. p. 228—230.
Iodure plombico-potassique. Sur l'équilibre entre l'iodure plombico-potassique et sa solution aqueuse. F. A. H. Schreinemakers. p. 203—204.
Iodure propylique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 181.
p-Isobutylphénol. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 178.
Isoimides. Sur les isoimides substituées de l'acide camphorique. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 12—22.
[Camphor méthylisoimide. p. 15—18. Camphor éthylisoimide. p. 18. Camphor benzylisoimide. p. 18. Phtalméthylimide et phtalméthylisoimide. p. 19. Constitution des isoimides. p. 19—22].
Isomorphisme. Contributions à la connaissance de l'isomorphisme. J. W. Retgers. p. 219—228.

Digitized by Google

XVI. L'isomorphisme des ferrates et des sulphates, séléniates, etc. p. 219—221.
XVII. L'isomorphisme des tellurates et des osmiates. p. 221—223.
XVIII. Appendice au chapitre X (Les sulfotungstates et sulfomolybdates potassiques et ammoniques.) p. 223—226.
XIX. Les cristaux mixtes du salmiac et du chlorure ferrique. p. 221—228.

L.

Laurate éthylique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 277, 284.
Loi de Raoult. Les chlorures d'iode par rapport à la loi de Raoult. W. Stortenbeker. p. 45—49.

M.

Malonate éthylique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 276.
Malonate méthylique. Réfraction et dispersion moléculaires, J. F. Eykman. p. 275.
Manocryomètre. Expériences avec le manocryomètre. L. E. O. de Visser. p. 101—140.
[Préliminaires. p. 101—102. *Revue historique* p. 104—114. *Choix du corps chimique.* p. 114—115. Expériences faites par l'auteur. p. 115—138. *a.* La purification de l'acide acétique, p. 115—119. *b.* Description des appareils. p. 119—127. (1°. Le manocryomètre. p. 119—121. 2°. Bain à température constante. p. 121—122. 3°. Les thermomètres. p. 122—123. 4°. Le calorimètre à acide acétique. p. 123—125. 5°. Le dilatomètre. p. 125—126. 6°. Le calorimètre à eau. p. 126—127.) *c. Disposition et résultats des expériences.* (1°. Concernant $\frac{dT}{dp}$. p. 127—129. 2°. Concernant $\frac{\sigma - T}{r}$. p. 130—132. 3°. Concernant $\sigma - T$. p. 132—136. 4°. Concernant r. p. 136—138.) Résumé. p. 138—140.]
Méthyléthylcétone. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 171.
Méthylhexylcétone. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 171.
Moût. Voyez: *Bière.*

O.

Octylamine. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman, p. 274, 283.

Digitized by Google

Oenanthaldoxime. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 180.
Orthodinitrobenzène. Préparation de l'orthodinitrobenzène. C. A. Lobry de Bruyn. p. 180.
Oxalate éthylique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 275.
Oxalate méthylique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 275.
Oxalène-dianilidoxime. Synthèse. A. F. Holleman. p. 290—291.
Oxanilides. Synthèse de la dioxime de l'oxanilide (oxalène-dianilidoxime). A. F. Holleman. p. 290—297.
[Avant propos. p. 290—293. Préparation de la dithiooxanilide. p. 293—294. Action de l'hydroxylamine sur la dithiooxanilide. p. 294—296. Formes cristallines déterminées par M. F. J. P. van Calker. p. 296—297.]
Oxyde ferrique. Sur l'oxyde ferrique amorphe et hydraté, sur l'hydrate ferrique cristallin et sur les ferrites de potassium et de sodium. J. M. van Bemmelen et E. A. Klobbie. p. 247—248.
Oxygène. Sur le dosage de l'oxygène dissous dans l'eau. G. Romyn. p. 241—247.

P.

Paraffine. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 170.
Pentacétates de la glucose. Sur les deux pentacétates de la glucose. A. P. N. Franchimont. p. 310—314.
Pentaéthylbenzène. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 175.
Pentaméthylèneglycol. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 273.
Phénate cétylique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 182.
Phénate isoamylique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 182.
Phénétol. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 182.
Phénol. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 177.
Phénylacétate éthylique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 278—285.
Phénylléthylamine. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 186, 285.
Phosphore. Le phosphore rouge n'est pas amorphe. J. W. Retgers. p. 230—231.
Phosphure d'étain. Analyse du phosphure d'étain par le brome liquide. C. A. Lobry de Bruyn. p. 262—168.
Phtaldiméthyldiamide. Préparation de la phtaldiméthyldiamide. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 18.

Digitized by Google

Phtalméthylisoimide. Formation probable par l'action de l'acide phtalméthylamique sur le chlorure d'acétyle, etc. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 18.
Poids atomiques. Sur les poids atomiques de Stas. J. D. van der Plaats. p. 249—251.
Propionaldoxime. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 180.
Propionamide. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 172.
Propionate éthylique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 274, 284.
Propionitrile. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 172, 283.
Propylamine. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 183, 274.
Propylbenzène. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 175.
Pyruvate cuivrique. E. Mulder. p. 98.

R.

Réaction de Schäffer. Voyez: *Azotites.*
Réfractométrie. Recherches réfractométriques. J. F. Eykman. p. 157—197, 268—285.

S.

Sébaçate éthylique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 276.
Sébaçate méthylique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 278.
Solubilité. Sur la courbe de solubilité de deux sels produisant aussi bien un sel double que des cristaux mixtes, étudiée spécialement pour les mélanges de sel ammoniaque et de chlorure ferrique. H. W. Bakhuis Roozeboom. p. 37—44.
Solutions. Sur la théorie des solutions. J. H. van 't Hoff. p. 32—37.
Succinate éthylique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 276.

T.

Tartrate barytique. E. Mulder. p. 93—94. 99.
Tartrate diéthylique. Formation sans acide inorganique. E. Mulder. p. 94.

Digitized by Google

Thymol. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman p. 177.
p-Toluidine. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 278.
Triphénylméthane. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 278.
Tropine. La formule de la tropine. J. F. Eykman. p. 305—308.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google